N° d'ordre 54 Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Maurice DAILLER
Licencié ès Sciences

SUJET :

Influence d'une irradiation ultraviolette sur certaines propriétés électriques et optiques du fluorogermanate de Magnésium

---

Soutenue le 17 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

MM. G. DÉJARDIN — Président
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE — Examinateurs
M. DUFAY

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1962

N° d'ordre 54 Année 1962

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
(Physique Supérieure)

par

Maurice DAILLER
Licencié ès Sciences

SUJET :

Influence d'une irradiation ultraviolette sur certaines propriétés électriques et optiques du fluorogermanate de Magnésium

---

Soutenue le 17 Mars 1962, devant la Commission d'Examen.

MM. G. DÉJARDIN — Président
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE — Examinateurs
M. DUFAY

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1962

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie Organique
FLANDRIN	Géologie Appliquée
JANIN	Physique Expérimentale
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie Expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie Biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0017

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	DREUX	Chimie Organique
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	TEICHNER	Chimie Industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	PHILBERT	Physique Nucléaire

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	BERSILLON	Physiologie Végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie Expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	COHEN-ADAD	Chimie
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

Ce travail a été effectué à l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon. Je prie Monsieur le Professeur DEJARDIN, Directeur de cet Institut, d'accepter mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli dans un de ses laboratoires, et, suivi de très près ce travail.

C'est avec une profonde reconnaissance que je veux remercier Monsieur le Professeur JANIN qui a dirigé ce travail et m'a constamment aidé de ses précieux conseils.

Je remercie également Messieurs GRANDMONTAGNE et DUFAY qui ont bien voulu faire partie de mon jury.

J'adresse mes remerciements à tous les chercheurs du laboratoire qui ont bien voulu m'aider dans ce travail.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - DISPOSITIF UTILISE DANS L'ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIBILITE

Nous avons utilisé un dispositif qui a été réalisé au laboratoire, et a déjà permis l'étude d'un certain nombre de produits photoconducteurs. Le dispositif et la technique opératoire ont fait l'objet de publications antérieures. (1) (2)

Comme dans tout montage destiné à des mesures de photoconductibilité, nous distinguons les organes suivants :

1°) - UN CONDENSATEUR DE MESURE :

Nous désignons ainsi le dispositif permettant de soumettre l'échantillon à une tension donnée et à une irradiation convenable. Il est placé à l'intérieur d'une enceinte en pyrex, appelée conventionnellement "cellule de mesure" (fig. 1) de réalisation minutieuse. On a, en particulier, tenté de réduire au maximum les courants parasites par le choix de la forme de la cellule et par application sur les parois intérieures d'un film de "Silicone Rhodorsil 240".

Le matériau constituant les électrodes doit remplir la double condition suivante : posséder un seuil photoélectrique de courte longueur d'onde et résister à l'attaque des phosphors. Le graphite et le laiton se trouvant de ce fait éliminés, on opta pour des électrodes en laiton nickelé.

La figure 2 représente une coupe du condensateur de

disque de quartz

rodage sphérique

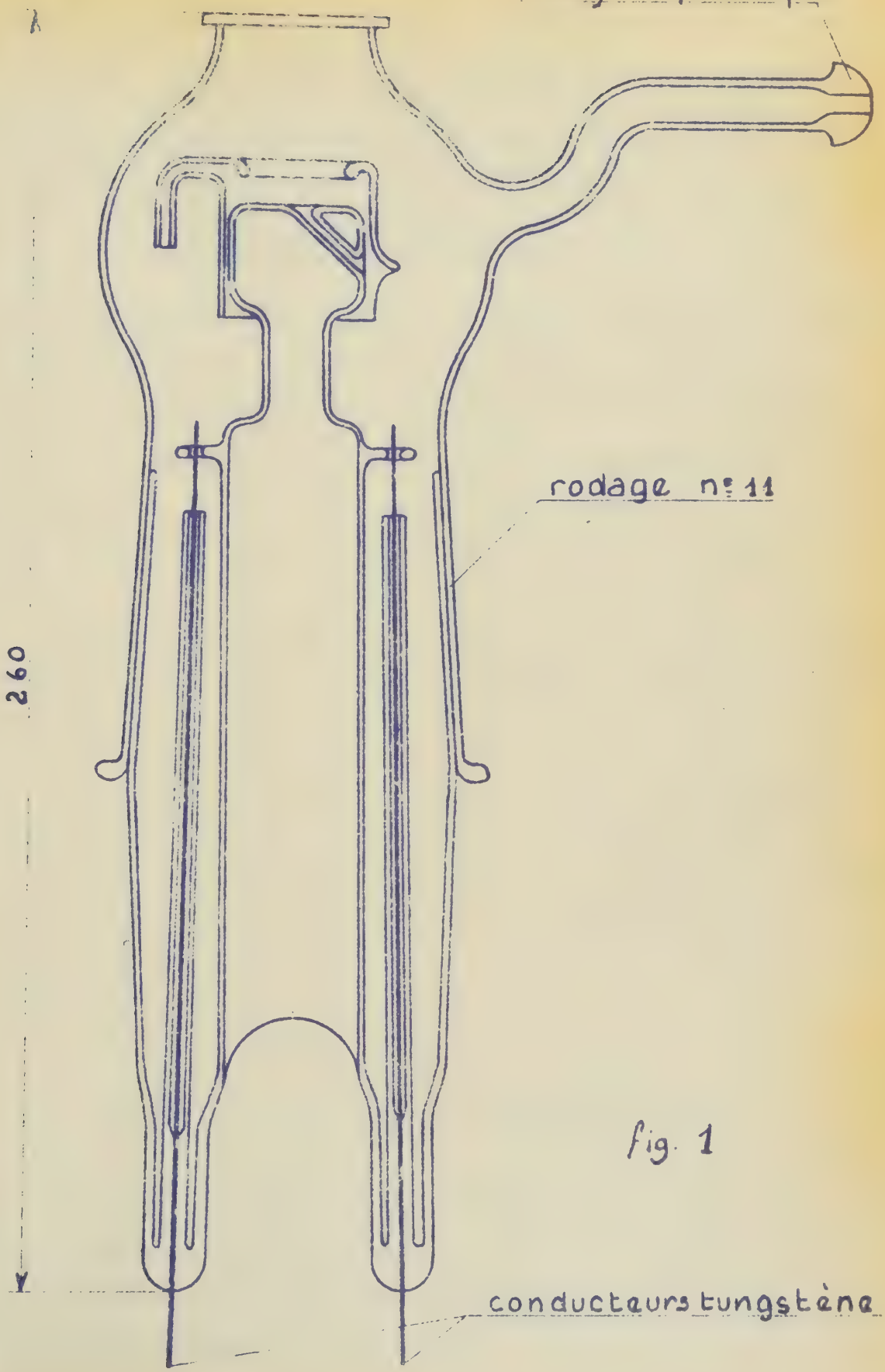


fig. 1

Echelle 3/4

mesure, la "grille" constituant l'électrode supérieure.

Une pompe à deux étages Edwards 25-I50 relayée par une pompe à diffusion d'huile, maintient dans la cellule de mesure, une pression résiduelle de l'ordre de $I0^{-4}$ mm de Hg.

2°) - UN MONTAGE ELECTROMETRIQUE :

La valeur des courants de très faible intensité à mesurer, est déterminée à partir de la différence de potentiel qu'ils créent aux bornes d'une résistance de $I0^{I2}\Omega$, disposée dans le circuit de la grille de commande d'un tube électromètre. Cette résistance qui a été contrôlée au laboratoire, est pratiquement constante de 80 mV. à I00 Volts (figure 4) (3).

La différence de potentiel aux bornes de la résistance élevée est déduite de la variation correspondante de l'intensité du courant anodique du tube électromètre.

Ce dernier est un tube Mazda 6I96. Il s'agit d'un électromètre double qui possède un seul filament, et qui est monté en pont, conformément au schéma de la figure 3. L'influence des fluctuations de l'émission thermoionique se trouve ainsi fortement réduite.

L'électromètre est alimenté comme suit :

- Chauffage du filament : Accu Piles Hydra
  2V 45 AH insulfatables
- Haute tension et polarisation : piles sèches

La stabilité est satisfaisante une à deux heures après la mise en fonctionnement et la dérive est inférieure à I00 mV. en 24 heures.

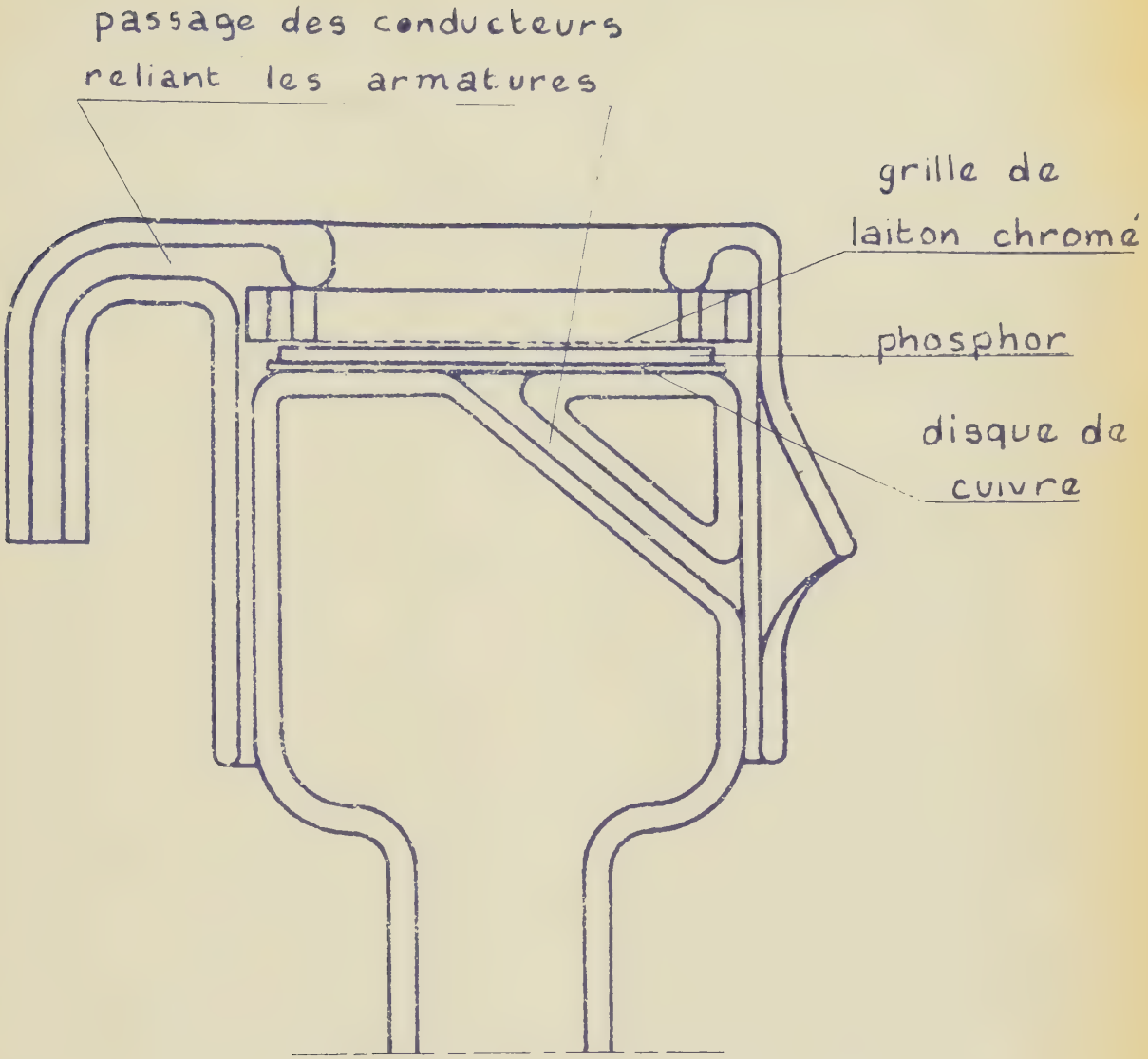

passage des conducteurs
reliant les armatures
grille de
laiton chromé
phosphor
disque de
cuivre

fig. 2

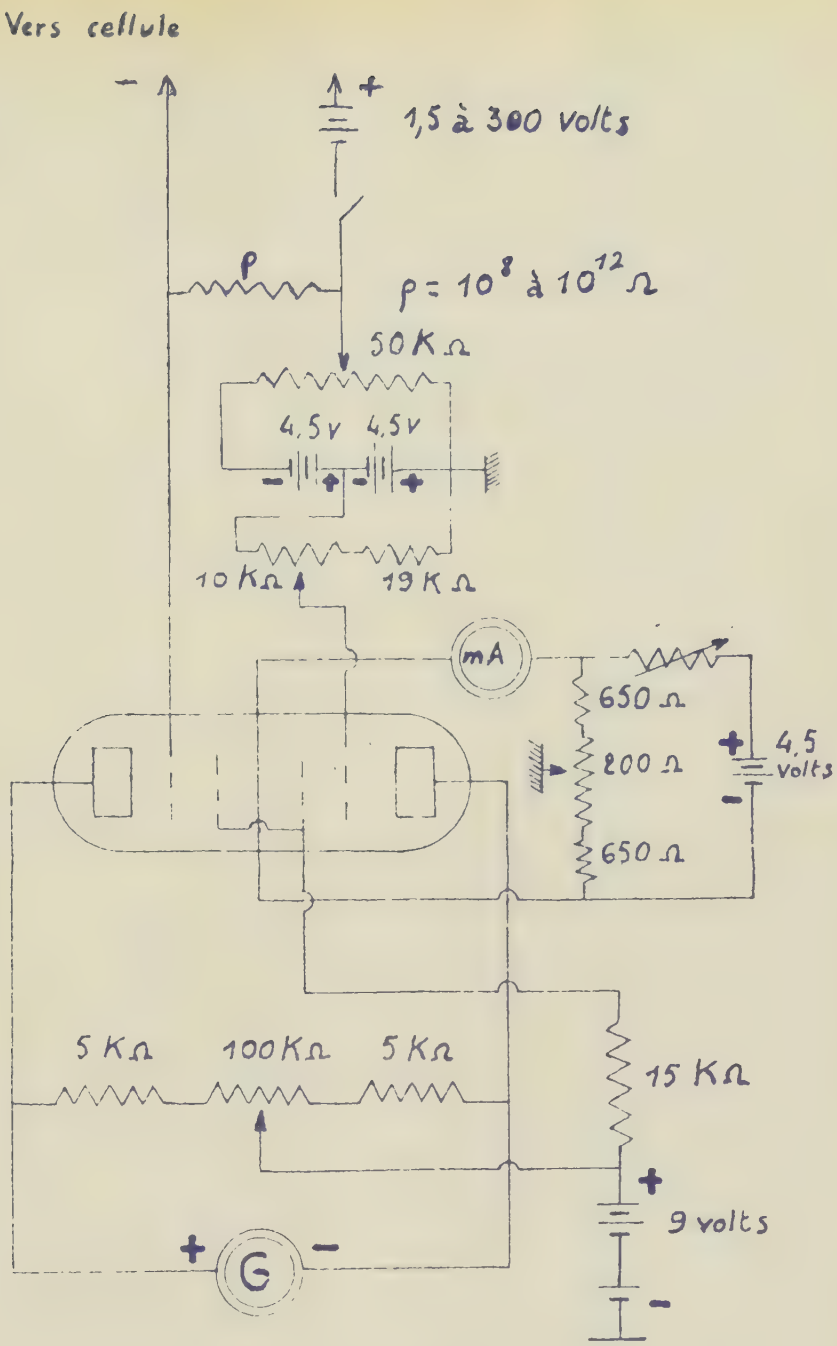
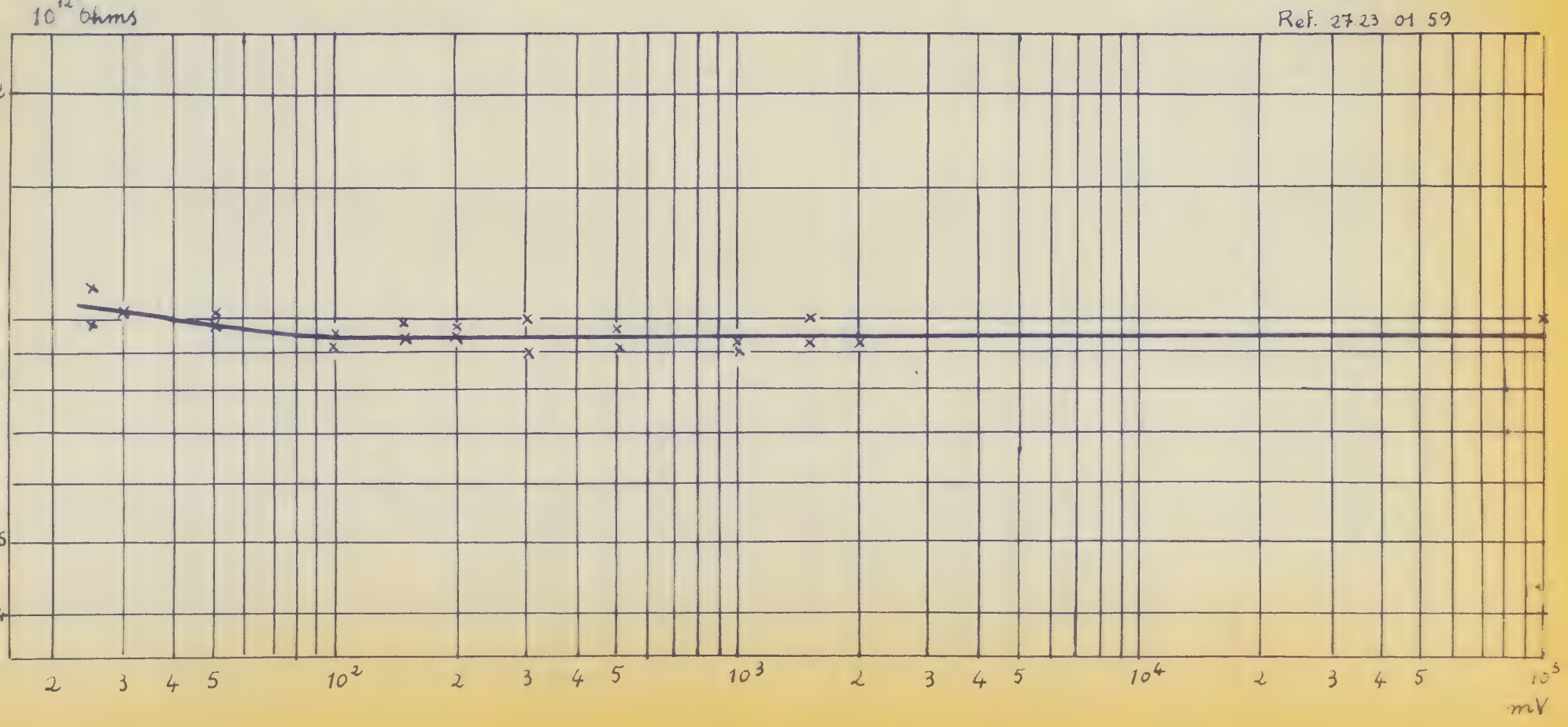

Vers cellule
1,5 à 300 volts
ρ
ρ = 10⁸ à 10¹² Ω
50 KΩ
4,5 V 4,5 V
10 KΩ
19 KΩ
mA
650 Ω
200 Ω
650 Ω
4,5 volts
5 KΩ
100 KΩ
5 KΩ
15 KΩ
9 volts
G

Fig. 3

COUCHE CARBONE (C.S.F) valeur nominale $10^{12}\,\Omega$

Figure : 4



Les caractéristiques du montage sont les suivantes :

- Tension appliquée à la substance : de 9 à 280 Volts
- Résistance de grille $\rho \simeq 10^{12}\ \Omega$
- Amplification en courant : 10^{7}
- Pente du tube : $\frac{\text{Amplification}}{\text{Résistance } \rho} = 10^{-5}$ A/V.

Un galvanomètre A O.I.P. G 225 permet de mesurer le courant dans le circuit de sortie du tube. Comme sa valeur peut être comprise entre 10^{-15} et 10^{-12} A, nous avons dû tenir compte de l'erreur qu'entraîne la courbure de la caractéristique du tube électromètre. Aussi avons-nous tracé pour chaque sensibilité du galvanomètre, la courbe représentant le courant qui le traverse en fonction de la tension appliquée aux bornes de la résistance ρ. En raison de l'évolution des piles de polarisation au cours des mesures, on est amené à modifier la résistance des potentiomètres du circuit fixant le potentiel de la grille de contrôle, de manière à ce que le point de fonctionnement du tube demeure fixe. Dans ces conditions, les courants à mesurer peuvent être déduits directement des courbes d'étalonnage qui ont été construites.

L'électromètre et la cellule sont disposés à l'intérieur d'une caisse étanche climatisée. Le poids élevé de cet ensemble élimine les vibrations qui entraineraient notamment un effet microphonique du tube électromètre. Un blindage soigneusement mis à la terre protège notre dispositif des champs électromagnétiques et électrostatiques.

SOURCES DE RADIATIONS

Les sources de radiations ultra-violettes utilisées sont :

1°) - Un tube à vapeur de mercure à basse pression et à faible densité de courant fournissant principalement les raies de résonance 2537 Å et I850 Å.

Le flux reçu par la couche est alors de 23,6 μW pour la radiation 2537 Å et de 1 μW pour la radiation I850 Å (4).

2°) - Un brûleur H P K Philips de I25 W, à enveloppe de quartz.

Suivant les cas, le brûleur est placé à 20 cm ou à 35 cm de l'échantillon. A partir de la répartition spectrale énergétique fournie par le constructeur, nous avons calculé, pour les différents domaines spectraux isolés, une valeur approximative du flux reçu par l'échantillon dont la surface utile est de I7I mm^2.

ler cas : Le brûleur est placé à 20 cm de l'échantillon

Le flux reçu par la poudre dans le domaine spectral situé au dessous de 3650 Å est d'environ 0,005 Watt.

Pour effectuer l'étude spectrale, nous avons utilisé les filtres suivants :

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	$\Phi_{\lambda \leq 3650\ Å}$
VYCOR	2200 Å	0,0040 W.
COREX D	2600 Å	0,0030 W.
"CORNING 0I60"	3000 Å	0,0020 W.

VERRE PYREX (1 cm)	3200 Å	0,00I0 W.
"CORNING 7380"	3450 Å	0,0007 W.

2ème cas : Le brûleur est placé à 35 cm de l'échantillon

Dans le domaine spectral situé au dessous de 3650 Å, le flux reçu par la couche est de l'ordre de 0,0020Watt.

L'étude spectrale a été effectuée à l'aide des filtres suivants :

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	$\Phi_{\lambda \leq 3650\ Å}$
VYCOR	2200 Å	0,00I4 W.
VYCOR + SO_4Co (300 g/l-1cm)	2300 Å	0,00I2 W.
COREX D	2600 Å	0,0008 W.
"CORNING 0I60"	3000 Å	0,0006 W.
VERRE PYREX (1 cm)	3200 Å	0,0004 W.
"CORNING 7380"	3450 Å	0,0002 W.

Le flux global du brûleur peut être affaibli dans des rapports donnés à l'aide de quatre grilles de laiton, numérotées I, II, III, IV, qui jouent le rôle d'écrans sensiblement neutres et dont les transmissions sont respectivement de 4I % ; I8 % ; 8 % ; 3,5 %.

II - DISPOSITIF UTILISE DANS L'ETUDE DE LA COLORATION

Le fluorogermanate de magnésium (sans manganèse) est dilué dans l'alcool méthylique R.P. et déposé par sédimentation sur un disque de verre monté à l'intérieur d'un support de laiton. La surface de l'échantillon est de 254 mm^2.

1°) - ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE

Ils sont effectués au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur Lérès, type T 2D, utilisé en montage "Différentiel - Transmission", avec comme étalon de référence un disque de magnésie. Cet appareil permet l'enregistrement des spectres de réflexion diffuse de 2I00 à 27500 Å.

2°) - COLORATION DES ECHANTILLONS

La couche est placée dans une enceinte de pyrex comportant une ouverture sur laquelle a été collée une glace de quartz. La forme de cette enceinte a été choisie de manière à pouvoir placer à l'intérieur d'un four la partie contenant la couche étudiée, sans risque de décoller la fenêtre de quartz et de chauffer les passages du couple thermoélectrique (fig. 5).

L'enceinte est reliée à la canalisation de vide : On peut donc y maintenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg.

3°) - SOURCE DE RADIATIONS

La source de radiations ultra-violettes utilisée est un brûleur H P K I25 Philips à enveloppe de quartz, placé à 32 cm de la couche. Dans ces conditions, le flux reçu par cette

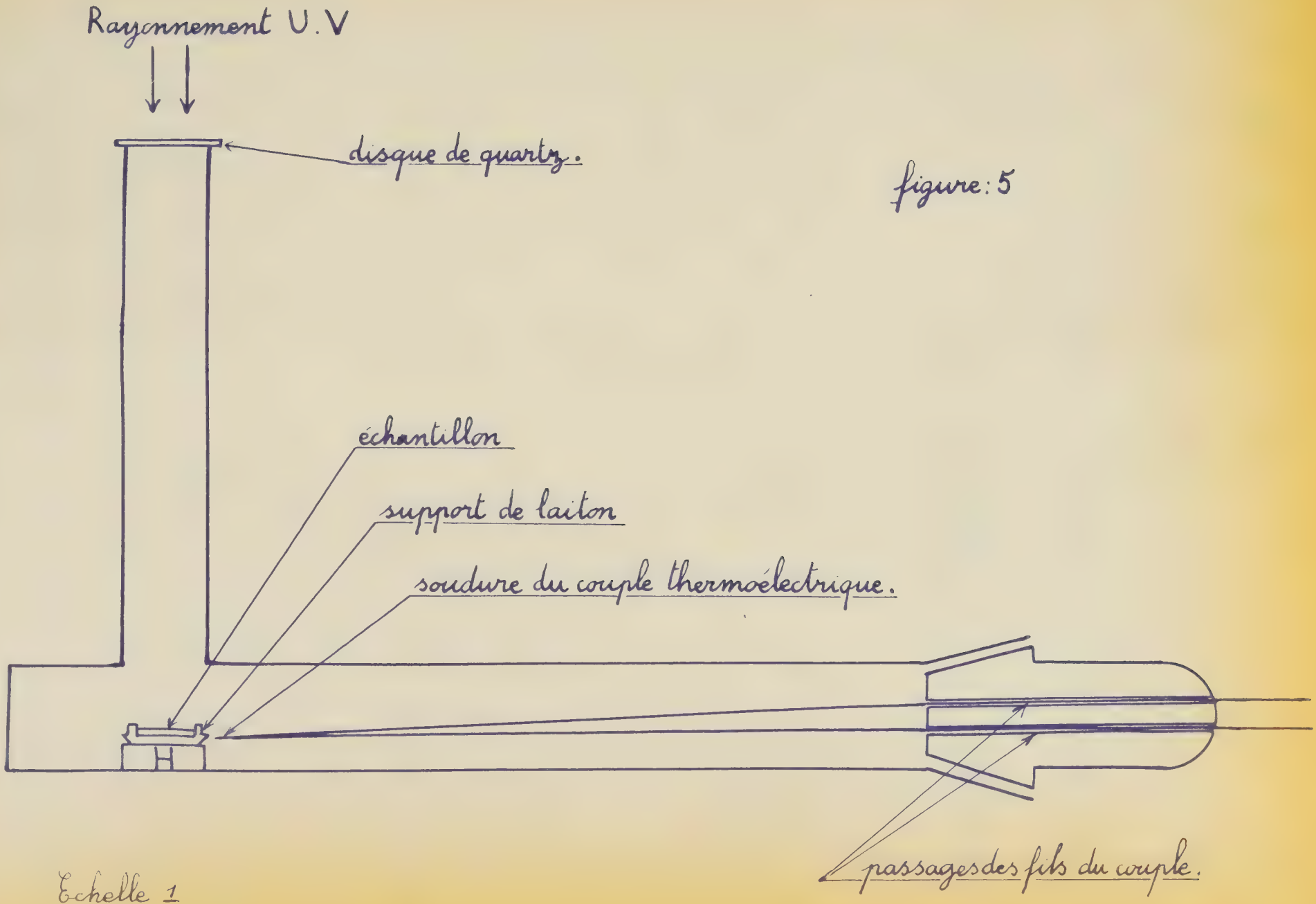


figure: 5

Echelle $\frac{1}{2}$

dernière dans le domaine spectral situé au dessous de 3650 Å est de 0,0028 Watt.

L'étude spectrale de la coloration a été effectuée à l'aide des filtres suivants :

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	$\Phi_{\lambda \geq 3650\ Å}$
VYCOR	2200 Å	0,0043 W.
COREX D	2600 Å	0,0026 W.
"CORNING 0I60"	3000 Å	0,00I8 W.
VERRE PYREX (1 cm)	3200 Å	0,00II W.
"CORNING 7380"	3450 Å	0,0007 W.

CHAPITRE II

PHOTOCONDUCTIBILITE D'UNE COUCHE VIERGE

Dans ce qui suit, nous appellerons photocourant la différence entre la valeur maximale du courant obtenu en irradiant la substance et le courant d'obscurité, et nous le désignerons par I.

Les premiers essais effectués en excitant le photocourant au moyen d'un tube BP à vapeur de Hg ont montré que le fluorogermanate de Mg sans Mn était très peu photoconducteur : Les photocourants obtenus sous 70 Volts étaient, suivant les couches, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-14} A. D'autre part, le produit présentait, avant la première mise sous tension, une polarisation initiale persistante très intense, ce qui avait pour résultat, étant donné la faible valeur des photocourants, de rendre les mesures incohérentes, puisqu'il était fréquent d'obtenir sous 9 Volts un photocourant négatif. Il était alors impossible, dans ces conditions, d'effectuer une étude du produit.

L'utilisation d'un brûleur H P K 125 (Philips) a permis d'augmenter légèrement la valeur des photocourants, mais ils restaient toujours inférieurs à 10^{-13} A.

Il a été possible d'augmenter considérablement le photocourant initial de la couche vierge, en réduisant la vitesse d'évaporation de l'alcool pendant la sédimentation de la couche. Avec cette méthode, il est possible d'obtenir des couches dont la surface est beaucoup plus uniforme et de diminuer

la polarisation initiale qui se manifeste par un courant de l'ordre de 10^{-13} A pendant les quinze premières secondes d'irradiation et qui est nul au bout de quelques minutes, alors que précédemment il s'agissait d'une polarisation persistante.

Une grande partie de l'étude suivante a été effectuée avec des couches préparées selon ce que nous appellerons l'ancienne technique par rapport à la nouvelle qui consiste à réduire la vitesse d'évaporation de l'alcool.

SENSIBILISATION DES COUCHES

A) - PHENOMENE

Nous avons constaté qu'en irradiant la couche sous un vide inférieur à 10^{-2} mm de Hg, avec la totalité du flux du brûleur H P K, sans tension appliquée, il était possible d'augmenter considérablement la photoconductibilité du produit sans modifier sa conductibilité d'obscurité (5).

A partir de couches donnant, sous 70 Volts et sous irradiation par le flux total du brûleur, des photocourants ne dépassant pas 10^{-15} à 10^{-14} A, on peut ainsi obtenir dans les mêmes conditions des photocourants de l'ordre de 10^{-13} A.

La sensibilisation est effectuée avec le flux total du brûleur placé à 20 cm de la couche, de façon à augmenter la vitesse de sensibilisation. Par contre, les mesures de photocourant sont effectuées en plaçant le brûleur H P K à 35 cm, de façon à ne pas envoyer un flux trop intense sur la couche.

B) - SENSIBILISATION EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION

Dans cette étude, nous avons suivi l'augmentation du photocourant en fonction du temps d'irradiation. Les photocourants étaient alors mesurés sous une tension de 70 Volts, avec le flux total du brûleur. Les quelques essais effectués sous une tension de 9 Volts ne présentent que peu d'intérêt, car en raison de la polarisation du produit, ils donnent sur la couche vierge des photocourants négatifs.

Si nous traçons la courbe représentant la variation du photocourant en fonction du temps d'irradiation, nous constatons que cette courbe s'élève très rapidement durant les dix premières heures d'irradiation, pour tendre ensuite vers une saturation qui est obtenue au bout de 25 heures d'irradiation environ. Au-delà, il n'est plus possible d'obtenir une augmentation du photocourant, la couche a alors atteint un état stable qui ne se modifie que très lentement au cours du temps et des mesures des photocourants. Au bout d'un mois, la diminution du photocourant n'est encore que très faible. Nous avons représenté, sur les figures 6 et 8, la variation du photocourant en fonction du temps d'irradiation, pour deux couches différentes. Dans le cas de la figure 6, les photocourants étaient mesurés sous 70 Volts et sous 9 Volts dans le cas de la figure 8, ce qui explique le photocourant initial négatif. Ces deux courbes montrent que l'étude de ce phénomène de sensibilisation doit être effectuée de préférence sous une tension élevée.

Sur une telle couche sensibilisée, il devient alors possible, étant donné l'intensité du photocourant et la disparition de la polarisation initiale, d'effectuer une étude du

produit. On observe toutefois un autre effet de polarisation dû au passage du photocourant, dont nous parlerons plus loin.

Toute l'étude qui suit a été effectuée sur des couches ainsi sensibilisées.

Remarque : La décharge H F produit également sous vide un effet de sensibilisation, mais qui est totalement incontrôlable.

C) - ACTION DE LA SENSIBILISATION

1°) - Un premier effet de l'irradiation est, comme nous venons de le voir, d'augmenter considérablement l'intensité du photocourant mesurée dans les mêmes conditions, avant et après cette irradiation. Il est difficile de définir un coefficient d'amplification, car la polarisation initiale est très variable d'une couche à l'autre, par conséquent la valeur exacte du photocourant de la couche vierge est très mal connue. Il semblerait que l'on puisse diminuer cette action de la polarisation initiale à l'aide de couches préparées suivant la nouvelle technique. En fait, comme nous le verrons plus loin, il semble bien que pour des photocourants très intenses, de l'ordre de 10^{-12} A, il se produise un phénomène qui limite l'intensité du photocourant, ce qui semble être en accord avec le fait que pour de telles couches, le coefficient d'amplification passe d'environ 10 à 3.

2°) - La sensibilisation s'accompagne d'une dépolarisation de la substance.

Nous avons représenté, figures 7 et 9, la variation du courant de polarisation I' (photocourant obtenu par irradia-

tion avec le flux total, sans tension appliquée) en fonction du temps d'irradiation de la substance. Les points A et B de l'axe des ordonnées correspondent respectivement au courant dû à la polarisation de l'échantillon, avant et après la première mesure de photocourant.

Ces courbes montrent clairement que la suppression de la polarisation initiale n'est pas seule responsable de l'augmentation du photocourant, en effet après la première mesure de photocourant, cette polarisation a déjà considérablement diminué (B) et on constate qu'elle disparaît durant les premières heures d'irradiation ; alors que la polarisation créée par le passage du photocourant qui, elle, croît avec l'intensité de ce dernier, devient prépondérante. Ce phénomène qui se traduit par un minimum de la courbe $I' = f(t)$ est particulièrement net sur les courbes correspondant aux mesures du photocourant effectuées sous 9 Volts (fig. 9).

Cette polarisation créée par le passage du photocourant est détruite par une irradiation prolongée; il était donc inutile dans cette étude de faire appel à une autre méthode de dépolarisation (2).

3°) - Dans tous les cas, nous avons constaté une diminution du temps d'établissement du photocourant (temps nécessaire pour que le photocourant atteigne sa valeur maximale) avec le degré de sensibilisation de l'échantillon. Ce temps d'établissement passe, par exemple, de 1 minute 30 secondes pour une couche vierge à I5 secondes ou moins, pour une couche

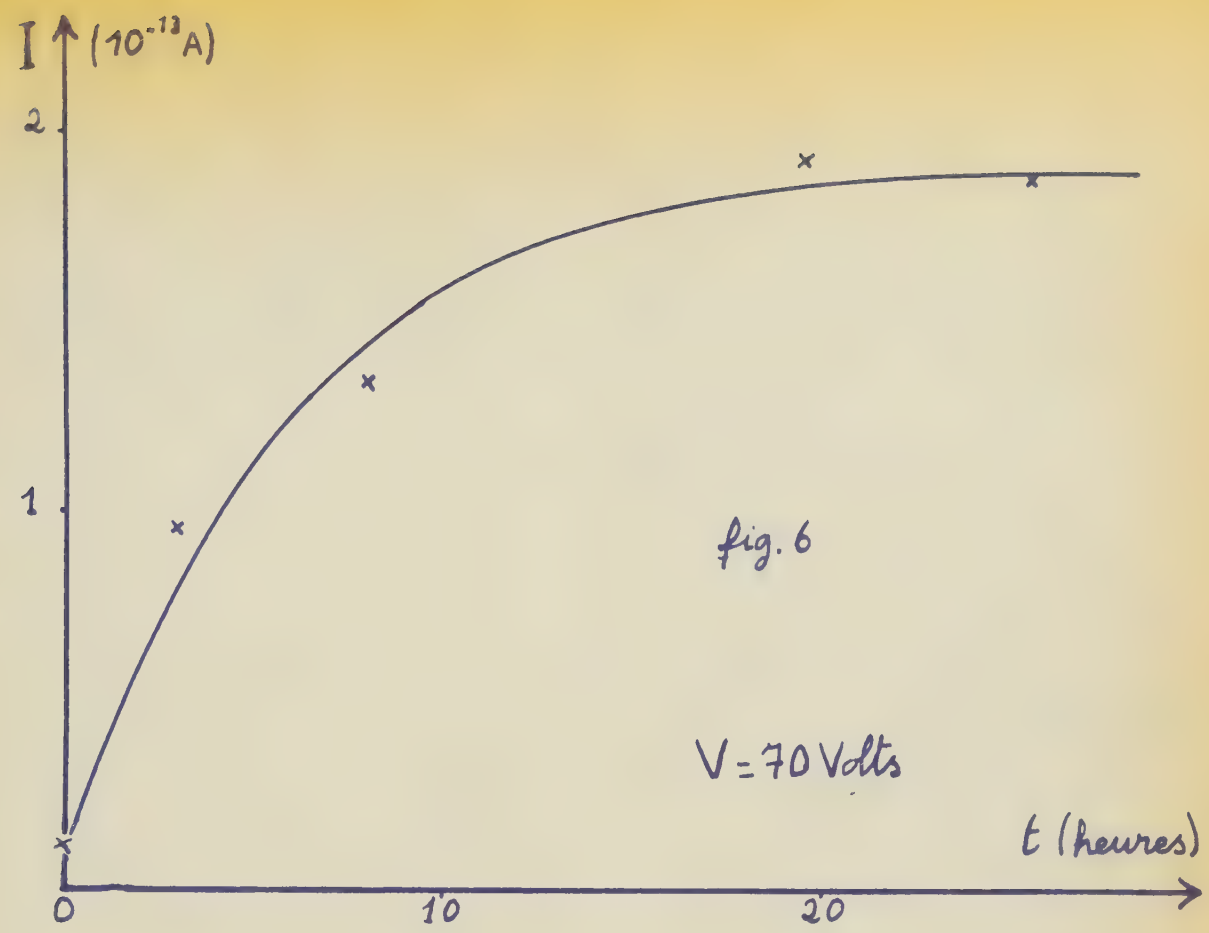


fig. 6

V = 70 Volts

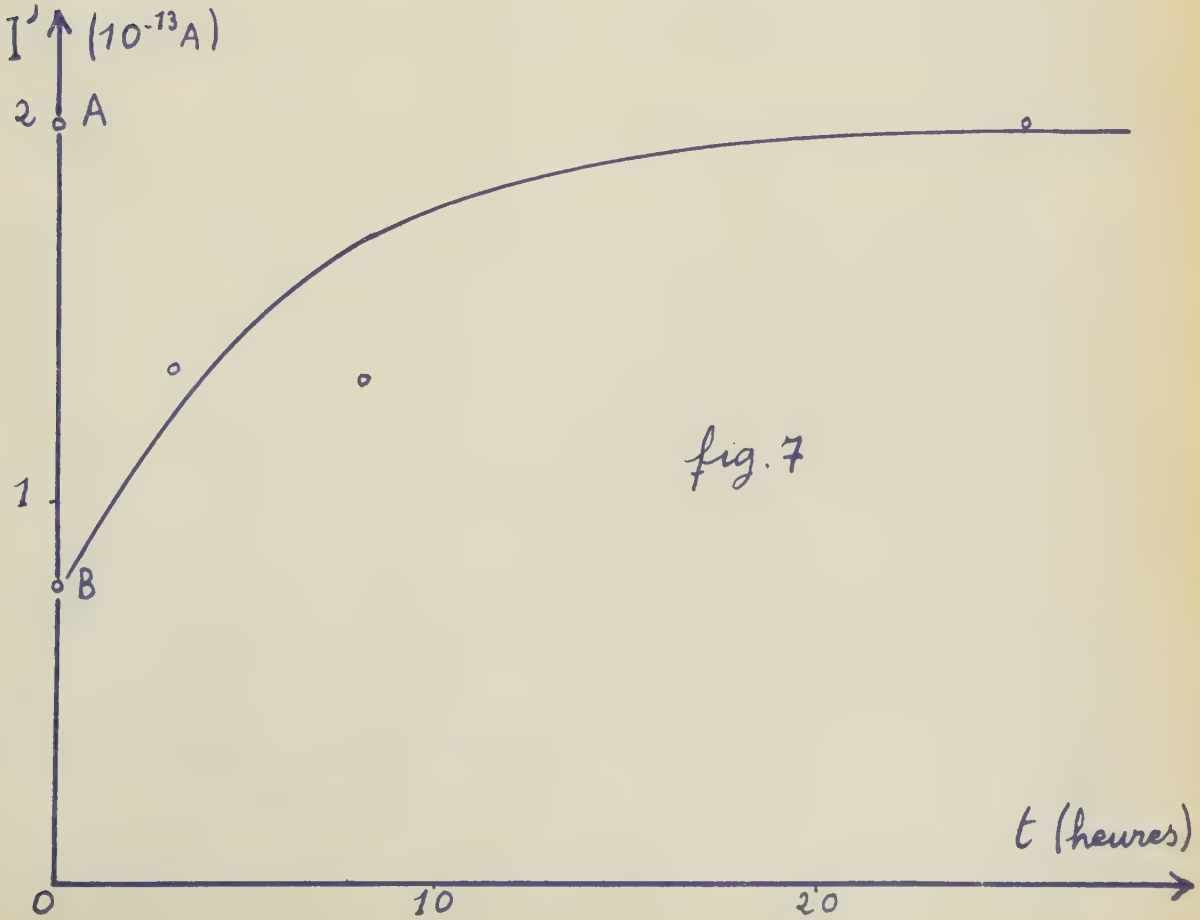


fig. 7

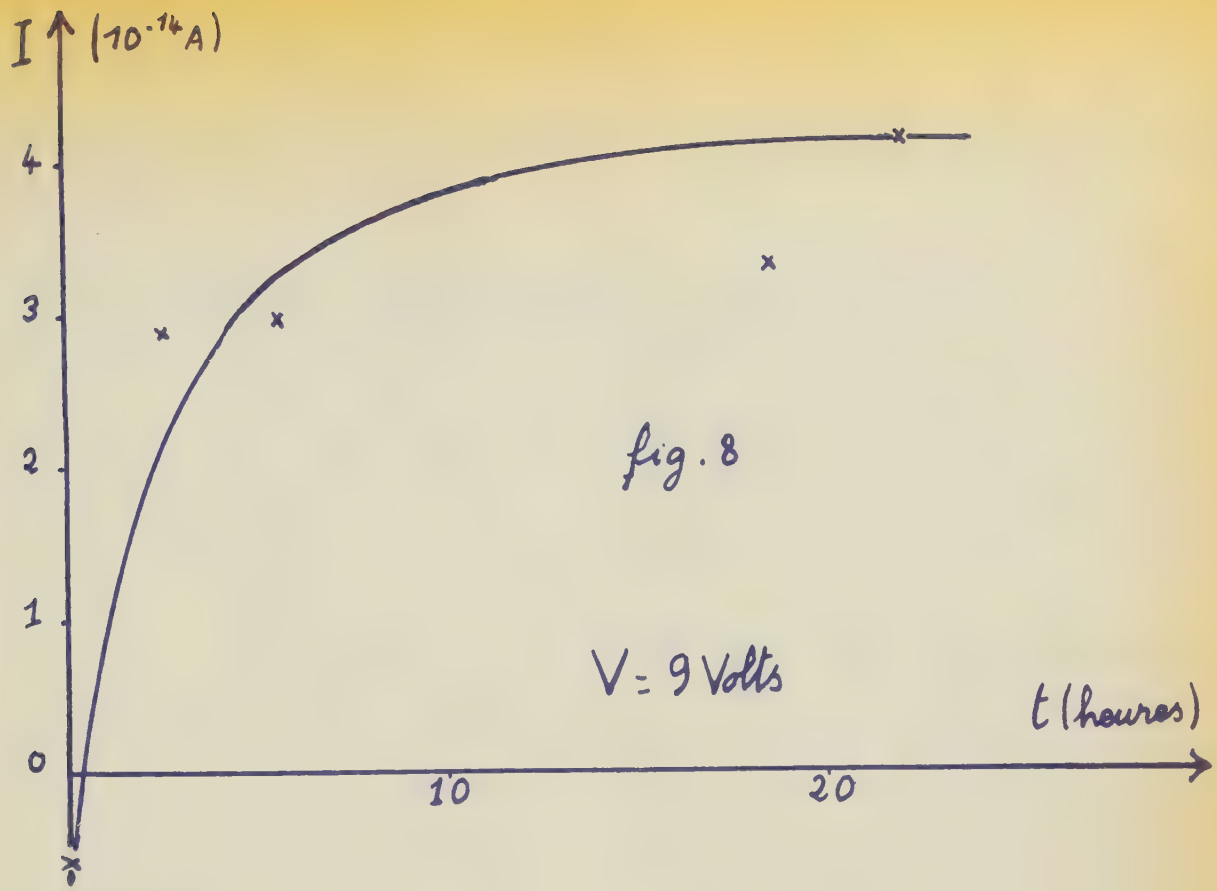


fig. 8

V = 9 Volts

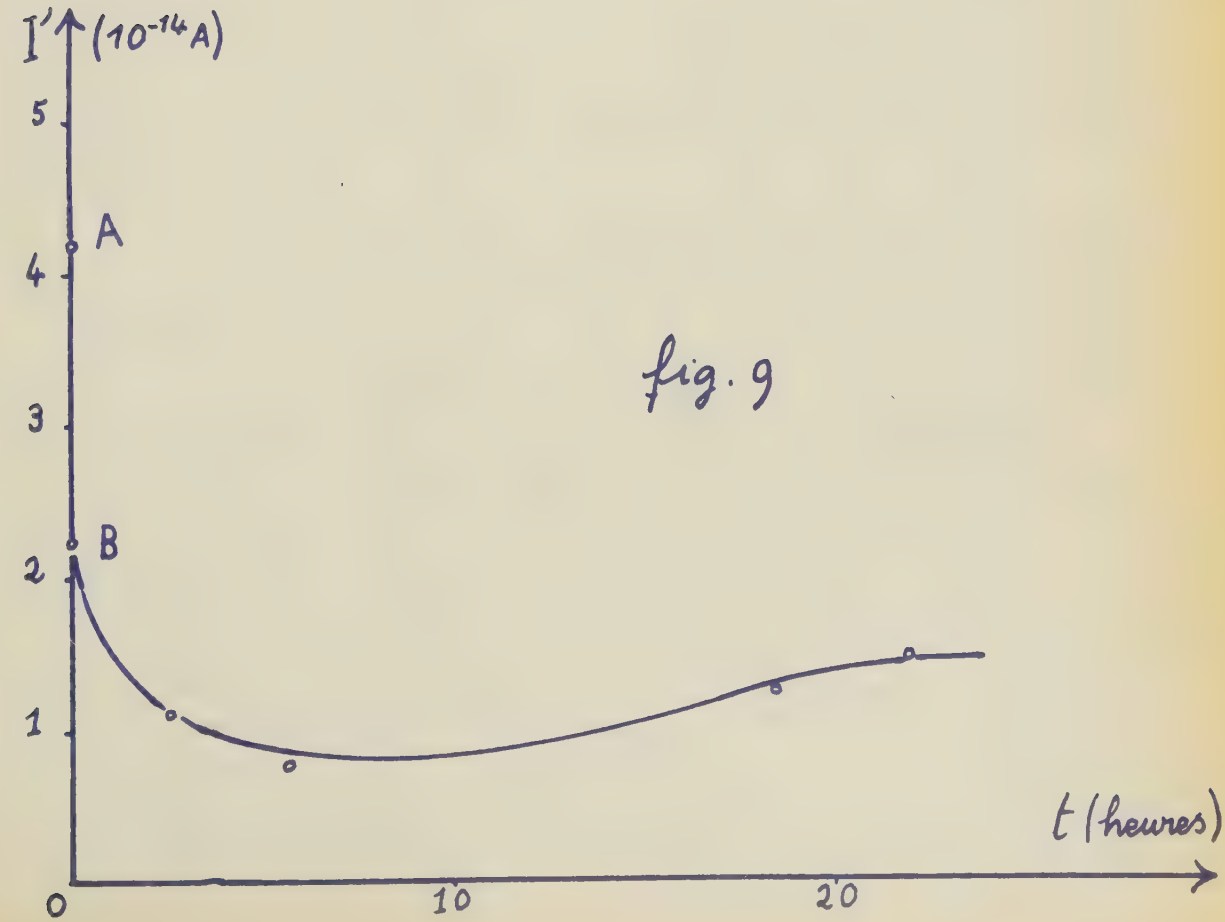


fig. 9

sensibilisée, le photocourant étant mesuré dans les mêmes conditions.

D) - SENSIBILITE SPECTRALE DE LA SENSIBILISATION

Nous appelons ainsi l'étude en fonction de la longueur d'onde, de l'accroissement de la photoconductibilité, observé par irradiation prolongée. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un temps d'irradiation constant de 30 heures.

Bien que l'on ne puisse attribuer une valeur certaine aux coefficients d'amplification qui représentent, dans ce cas, le rapport du photocourant obtenu après 30 heures d'irradiation avec le filtre considéré, au photocourant de la couche vierge mesuré dans les mêmes conditions, nous comparerons néanmoins les coefficients d'amplification obtenus avec les différents filtres, ce qui nous donnera au moins une indication sur l'efficacité des radiations appartenant aux différents domaines spectraux étudiés.

Le tableau I rassemble les valeurs de ces coefficients d'amplification α.

TABLEAU I

Filtres	Limite inférieure de la bande passante	α
7380	3450 Å	I,25
VERRE PYREX	3200 Å	I,45
OI60	3000 Å	3,3
COREX D	2600 Å	4,2

Les longueurs d'onde responsables de la sensibilisa-

tion s'étendent jusqu'à 3650 Å, mais les longueurs d'onde les plus efficaces sont celles situées au dessous de 3200 Å.

On doit remarquer qu'au bout de 30 heures d'irradiation avec l'ensemble des radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å fournies par le brûleur H P K, la couche n'est pas totalement sensibilisée. Pour obtenir une sensibilisation totale, on doit effectuer une nouvelle irradiation prolongée avec le flux total du brûleur.

Etudions maintenant la sensibilisation sous l'action de cette seconde irradiation.

1°) - Irradiation avec le flux total du brûleur après sensibilisation partielle avec les longueurs d'onde supérieures à 2600 Å

Durant cette irradiation, le photocourant n'augmente que très peu au cours des six premières heures d'irradiation, mais croît ensuite très rapidement pendant les I5 heures suivantes et tend vers une saturation, comme le montre la figure I0.

La durée de cette seconde irradiation nécessaire à la sensibilisation totale de la couche est donc du même ordre de grandeur que le temps de sensibilisation d'une couche vierge avec le flux total du brûleur.

Si l'on considère le courant de polarisation, on constate qu'au lieu d'augmenter de façon continue pendant la seconde sensibilisation, il passe au contraire par un minimum durant les premières heures d'irradiation, puis augmente à nouveau et tend vers une valeur limite (fig. 11).

Bien que le photocourant ait été mesuré sous une tension de 70 Volts dans ce dernier cas, la courbe de la figure 11 se rapproche plutôt de celle de la figure 9 que de celle de la figure 7. La diminution du courant de polarisation observée pendant les IO premières heures d'irradiation par le flux total, correspond d'ailleurs à la période d'irradiation au cours de laquelle le photocourant n'augmente que très peu.

2°) - Irradiation avec le flux total du brûleur après sensibilisation partielle avec les longueurs d'onde supérieures à 3000 Å

Durant les IO premières heures d'irradiation, le photocourant augmente très vite, pour tendre ensuite vers une saturation au bout de 30 heures d'irradiation (fig. 12).

Le courant de polarisation augmente régulièrement avec le temps d'irradiation, de la même façon que le photocourant (fig. I3).

On ne retrouve donc pas, avec les longueurs d'onde supérieures à 3000 Å, les phénomènes observés avec les longueurs d'onde supérieures à 2600 Å. On doit noter que la polarisation initiale, lors de ces derniers essais, était inférieure à celle qui avait été observée au cours des essais effectués avec les radiations supérieures à 2600 Å.

3°) - Irradiation avec le flux total du brûleur après sensibilisation partielle avec les longueurs d'onde supérieures à 3200 Å

L'augmentation du photocourant et du courant de pola-

risation, en fonction du temps d'irradiation, s'effectue de la même façon que sur une couche vierge. Comme on l'a vu plus haut, la sensibilisation produite est très faible.

Nous avons représenté sur la figure I4, pour une couche préparée suivant la nouvelle technique, l'augmentation du photocourant sous l'action d'une irradiation de 30 heures par les radiations de longueur d'onde supérieure à 3200 Å, isolées en filtrant le rayonnement du brûleur avec une lame de pyrex, ainsi que la sensibilisation ultérieure par le flux total.

La figure I5 représente, pour une couche préparée suivant l'ancienne technique, ce qui explique la différence d'intensité des photocourants entre ces deux échantillons, l'augmentation du photocourant sous l'action d'une irradiation de 30 heures par les radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å, isolées en filtrant le rayonnement du brûleur avec le filtre 7380. Cette figure représente également la sensibilisation ultérieure de la couche, avec le flux total.

CONCLUSION :

Il semblerait que toutes les radiations n'aient pas le même effet :

- Les radiations comprises entre 2600 et 3000 Å produisent une sensibilisation assez intense ; mais si l'on veut sensibiliser entièrement la couche, il faut faire agir ultérieurement le flux total du brûleur et en définitive, la durée totale de l'irradiation est supérieure à celle qui est nécessaire pour sensibiliser directement la couche vierge au moyen du

brûleur nu.

- Les radiations comprises entre 3000 et 3200 Å sont moins efficaces que les précédentes, et sous l'action ultérieure du flux total du brûleur, afin d'obtenir la sensibilisation complète de la couche, le photocourant et le courant de polarisation augmentent de façon analogue à ceux d'une couche vierge, mais le temps d'irradiation nécessaire à la sensibilisation est, au total, beaucoup plus long.

- L'action des radiations supérieures à 3200 Å est très faible.

En définitive, les seules radiations capables de produire une sensibilisation rapide du produit sont celles dont la longueur d'onde est inférieure à 2600 Å.

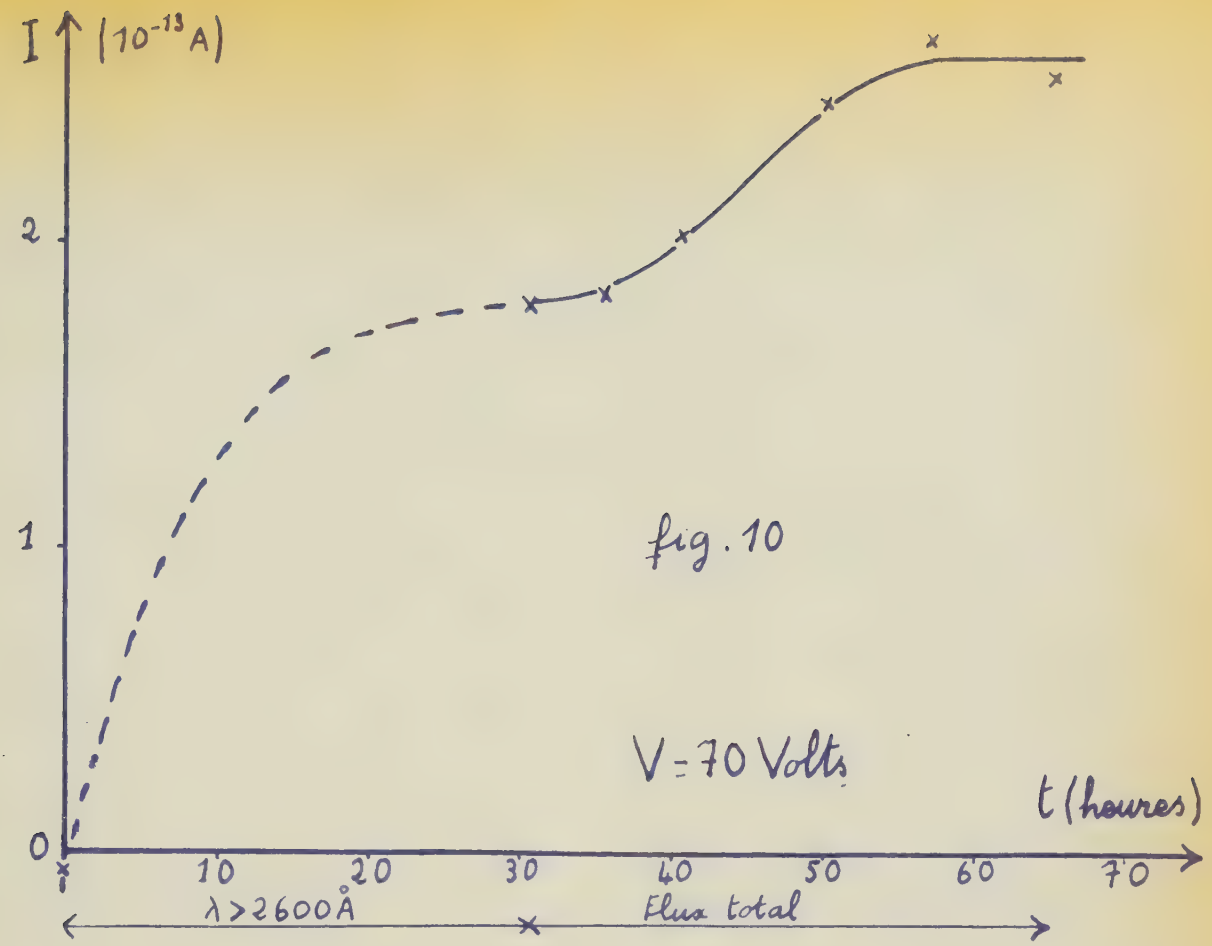

I (10⁻¹³ A)
2
1
0
10
20
30
40
50
60
70
t (heures)
V = 70 Volts
λ > 2600 Å
Flux total

fig. 10

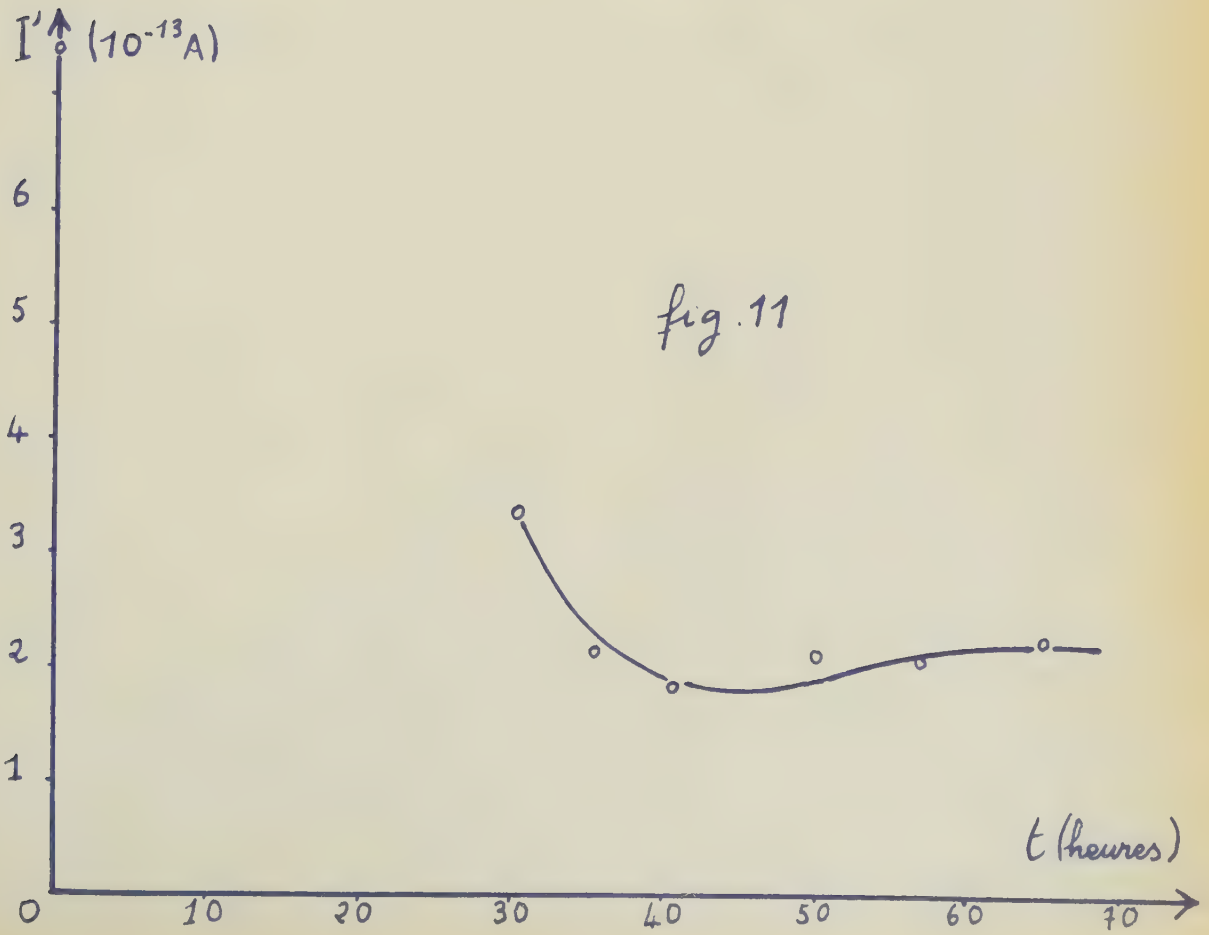

I' (10⁻¹³ A)
6
5
4
3
2
1
0
10
20
30
40
50
60
70
t (heures)

fig. 11

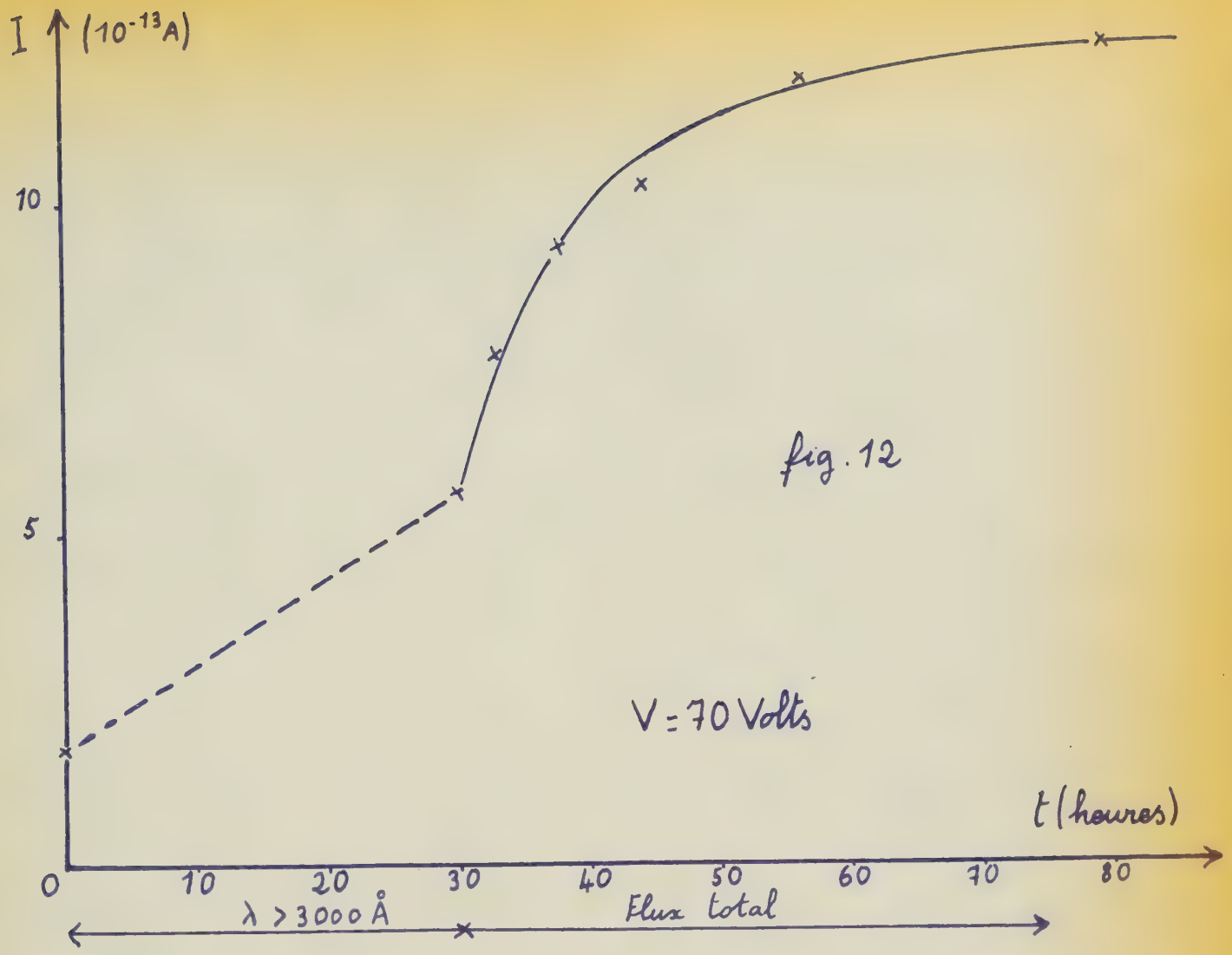

I (10⁻¹³A)
10
5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
t (heures)
λ > 3000 Å
Flux total
V = 70 Volts

fig. 12

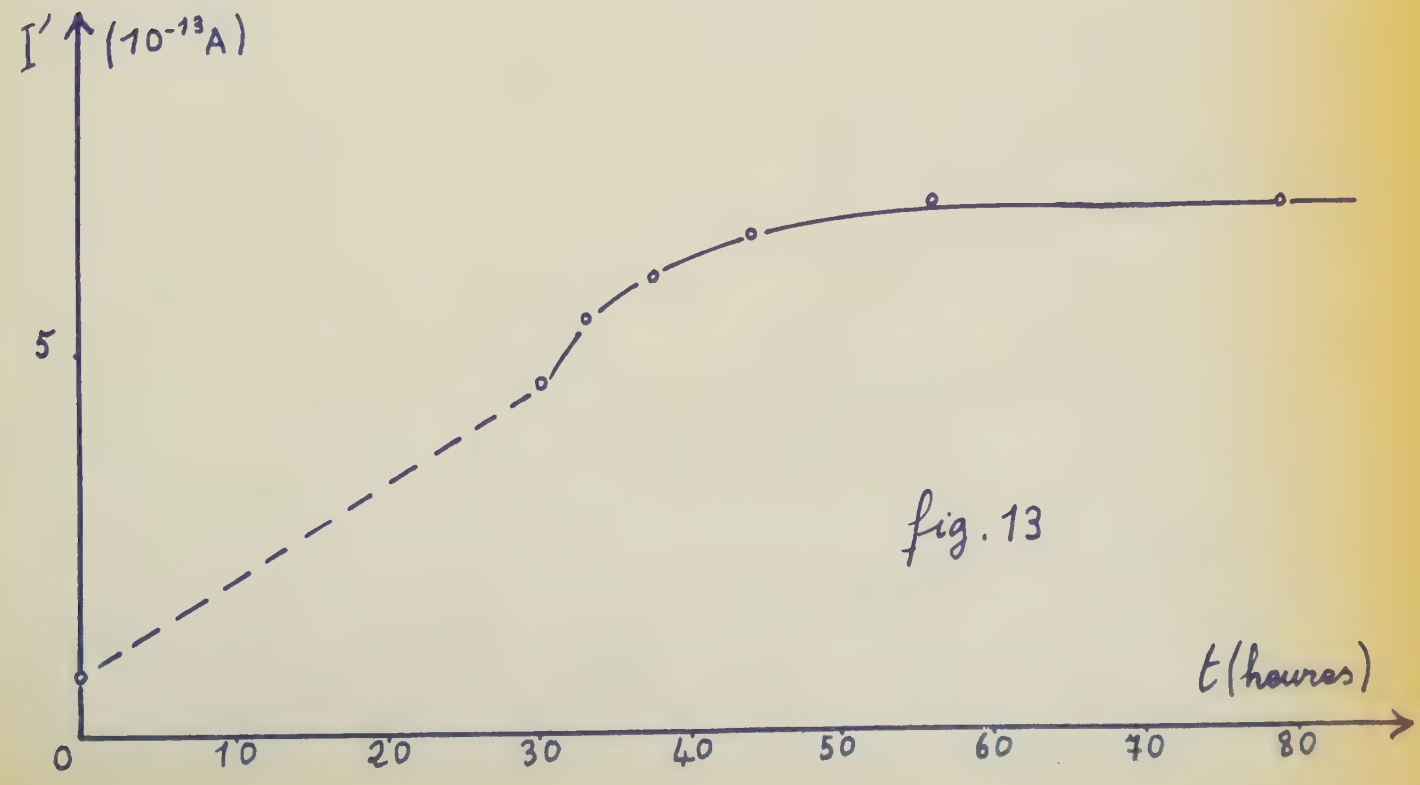

I' (10⁻¹³A)
5
0
10
20
30
40
50
60
70
80
t (heures)

fig. 13

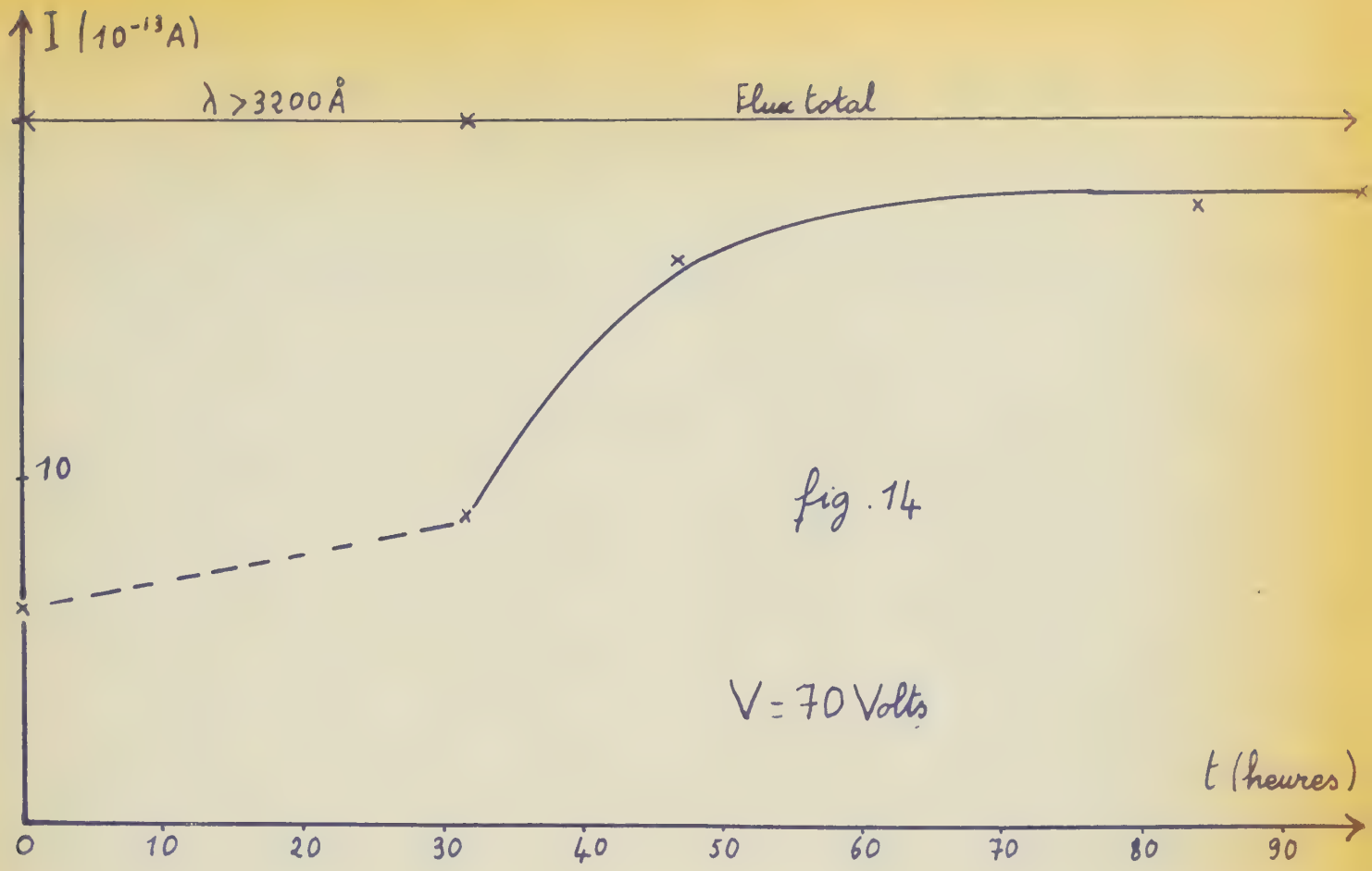


fig. 14

V = 70 Volts

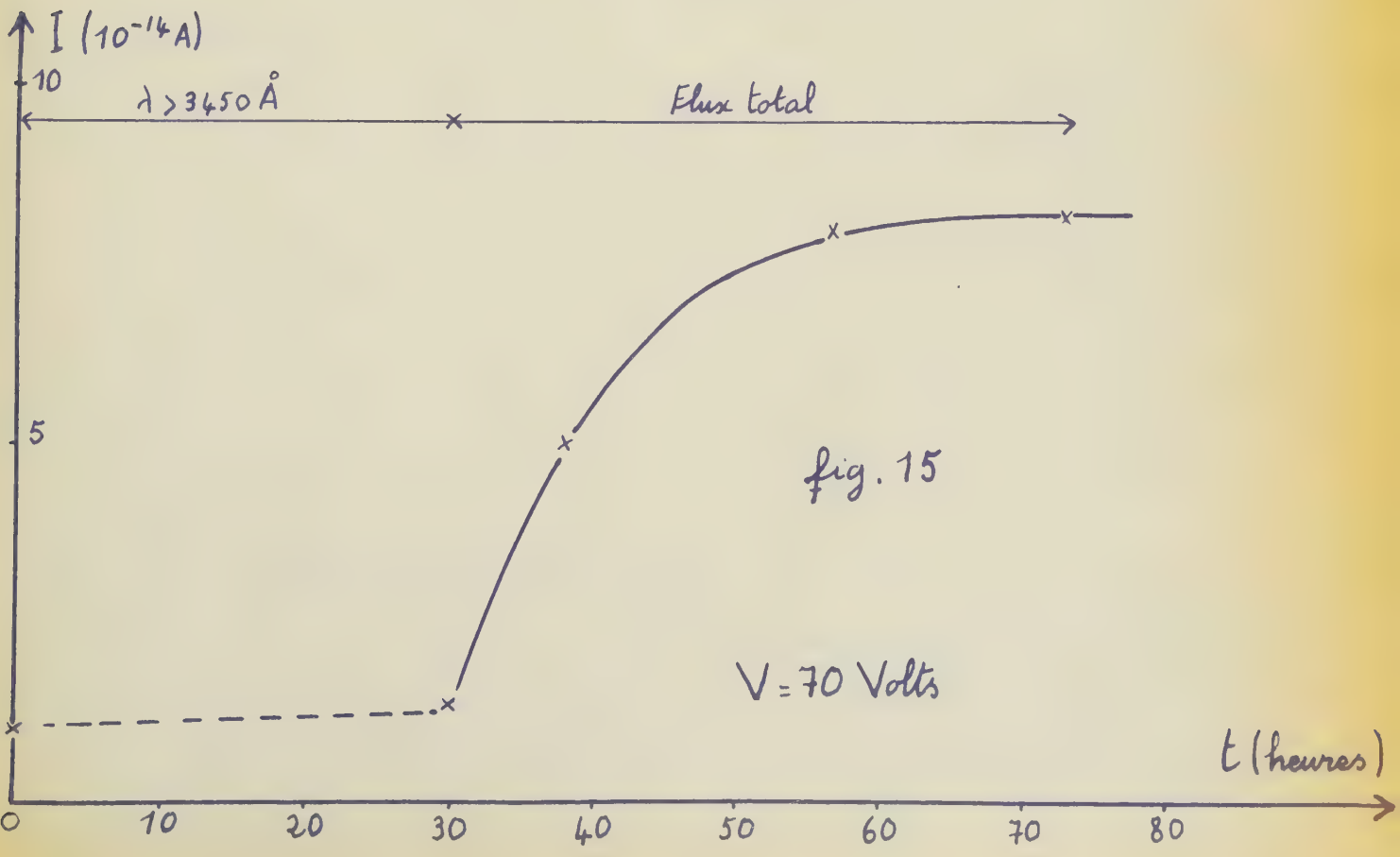


fig. 15

V = 70 Volts

IRRADIATION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE D'UNE COUCHE VIERGE ET DESENSIBILISATION OPTIQUE

I - IRRADIATION A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE D'UNE COUCHE VIERGE

Nous avons constaté qu'en irradiant pendant 20 heures, dans l'air, une couche vierge, on réduit à la fois la polarisation initiale et le photocourant et on augmente le temps d'établissement de ce dernier. Les mesures de photocourant et de polarisation sont faites sous vide, dans tous les cas. Leurs valeurs dépendent de la couche étudiée et dans certains cas, elles sont divisées par deux après irradiation dans l'air. Il faut noter de plus, que le temps d'établissement du photocourant de la couche irradiée est supérieur de plusieurs minutes à celui de la couche vierge.

Figure I6 :

Les deux points A et B de l'axe des ordonnées correspondent respectivement au photocourant de la couche vierge, mesuré sous 70 Volts et le flux total du brûleur, et au photocourant, mesuré dans les mêmes conditions, de cette couche irradiée 20 heures à la pression atmosphérique. La courbe tracée, à partir du point B, représente l'augmentation du photocourant, sous vide, de la couche irradiée avec le flux total du brûleur.

II - DESENSIBILISATION OPTIQUE

a) - Il est possible de faire disparaître la sensibilisation de la couche, en l'irradiant par le flux total du brûleur pendant une vingtaine d'heures, à la pression atmosphérique,

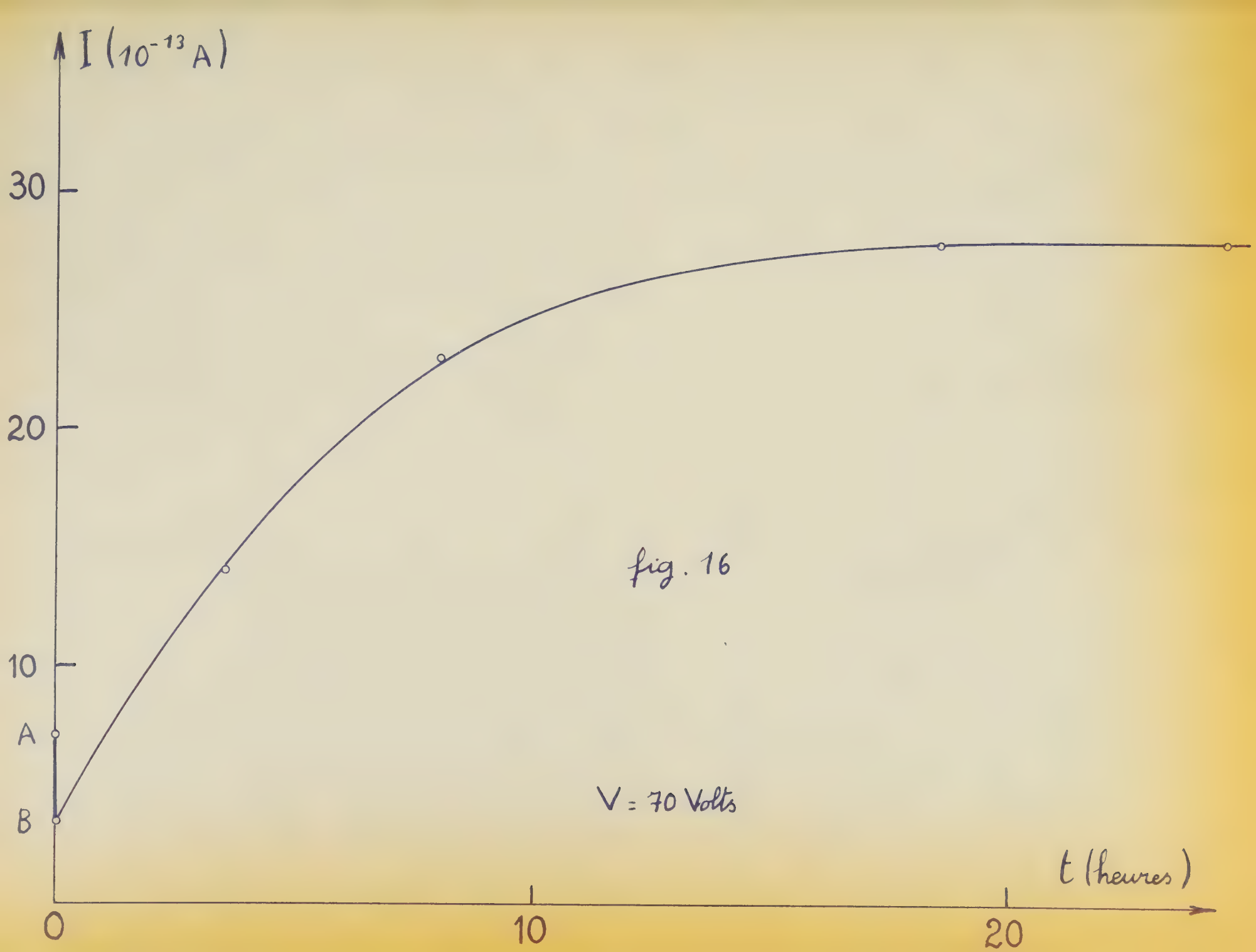


fig. 16

sans tension appliquée. Mais on doit remarquer que dans ce nouvel état, la photoconductibilité de la couche n'est pas celle de la couche primitive ; l'état obtenu correspond à la couche vierge irradiée pendant 20 heures à la pression atmosphérique. Il ne s'agit donc pas d'une désensibilisation totale, puisque la couche n'est pas ramenée à son état initial, mais à un état intermédiaire à partir duquel il est toutefois possible, en effectuant une nouvelle irradiation sous vide, de sensibiliser la couche comme précédemment.

b) - Sensibilité spectrale de la désensibilisation optique

Pour effectuer cette étude, nous avons procédé de la même façon que pour celle de la sensibilisation. Nous avons donc irradié pendant vingt heures, à la pression atmosphérique, la couche préalablement sensibilisée, en isolant chaque fois un certain domaine spectral au moyen d'un filtre convenable. Toutes les mesures peuvent d'ailleurs être faites sur la même couche, car l'état intermédiaire obtenu après désensibilisation est un état stable, à partir duquel on peut sensibiliser à nouveau la couche ; les opérations sont donc réversibles.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

FILTRE (cut-off)	FLUX Watt	PHOTOCOURANT DE LA COUCHE SENSIBILISEE	PHOTOCOURANT DE LA COUCHE IRRADIEE 20H. A LA PRESSION ATM.
Flux total	0,0090	27,4 . 10^{-13} A (t = 10 sec.)	4,1 . 10^{-13} A (t = 6 mn)
COREX D (2600 Å)	0,0062	27,4 . 10^{-13} A (t = 10 sec.)	5,27 . 10^{-13} A (t = 4 mn)
7380 (3450 Å)	0,0041	26 . 10^{-13} A (t = 20 sec.)	10,1 . 10^{-13} A (t = 2 mn)
WRATTEN 2B (3900 Å)	0,0035	26 . 10^{-13} A (t = 15 sec.)	16,5 . 10^{-13} A (t = 1 mn)
VERRE DE BAGNEAUX (4600 Å)	0,0022	26,1 . 10^{-13} A (t = 15 sec.)	24 . 10^{-13} A (t = 30 sec.)

Dans le tableau précédent, nous avons indiqué entre parenthèses les temps d'établissement des photocourants. On constate qu'ils suivent rigoureusement l'état de sensibilisation de la couche.

La sensibilité spectrale de la désensibilisation s'étend beaucoup plus loin, du côté des grandes longueurs d'onde, que celle de la sensibilisation, puisque les radiations supérieures à 4600 Å provoquent encore une léger affaiblissement du photocourant. Ce dernier peut être dû soit à la raie $\lambda = 4916$ Å, dont l'intensité est très faible (0,1 W.), soit aux raies beaucoup plus intenses $\lambda = 5461$ (3,9 W.) et $\lambda = 5780$ (3,5 W.). Ainsi, le spectre de désensibilisation s'étend au moins jusqu'à 5000 Å et peut-être jusqu'à 6000 Å.

c) - Désensibilisation optique par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å

Au cours de ces mesures, nous avons constaté qu'après désensibilisation par un rayonnement de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, la sensibilisation de la couche par le flux total, s'effectue beaucoup plus rapidement que la sensibilisation d'une couche vierge ou d'une couche désensibilisée par le flux total.

Il semblerait que l'on puisse interpréter ce phénomène par une différence de pénétration des longueurs d'onde supérieures à 2600 Å et des radiations de longueur d'onde plus courte. On a constaté, en particulier dans les essais effectués avec le filtre COREX D, que le photocourant obtenu après désensibilisation est peu différent de celui que l'on obtient après désensibilisation par le flux total, mais il est néanmoins possible que le volume sensibilisé ne soit pas totalement désensibilisé. Cela expliquerait à la fois le fait qu'une sensibilisation ultérieure soit plus rapide et certains résultats concernant le temps d'établissement du photocourant. On a, en effet, observé que même si l'on irradie suffisamment longtemps la couche à la pression atmosphérique, par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, afin d'obtenir un photocourant de 4,5 10^{-13} A, le temps d'établissement de ce photocourant est seulement de 4 minutes 30 secondes, au lieu de 6 minutes (cf. tableau II).

CHAPITRE III

POLARISATION

I - INTRODUCTION

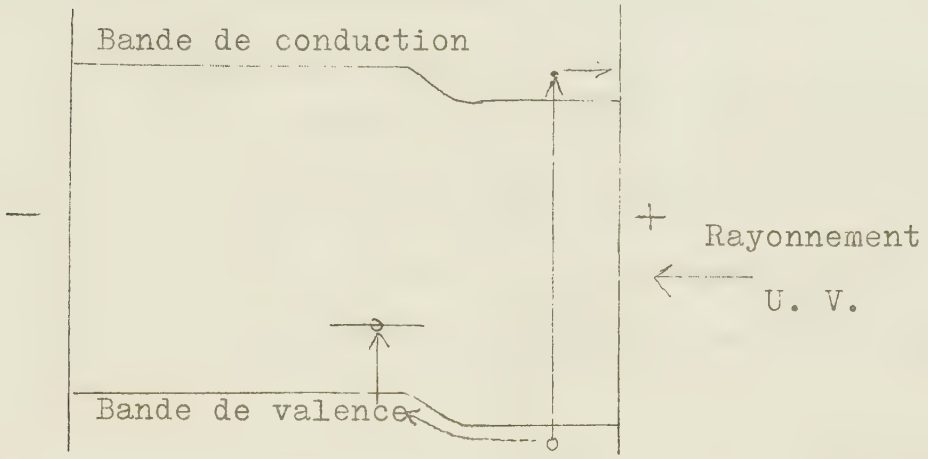
Si on considère la courbe représentant le photocourant en fonction du temps, on constate que l'intensité, au lieu de tendre vers une valeur limite, passe par un maximum très aigu, diminue et tend vers zéro au bout de quelques minutes (fig. I7, I8, I9). Ce phénomène est certainement dû à une polarisation qui annule le champ appliqué à l'échantillon.

II - INTERPRETATION

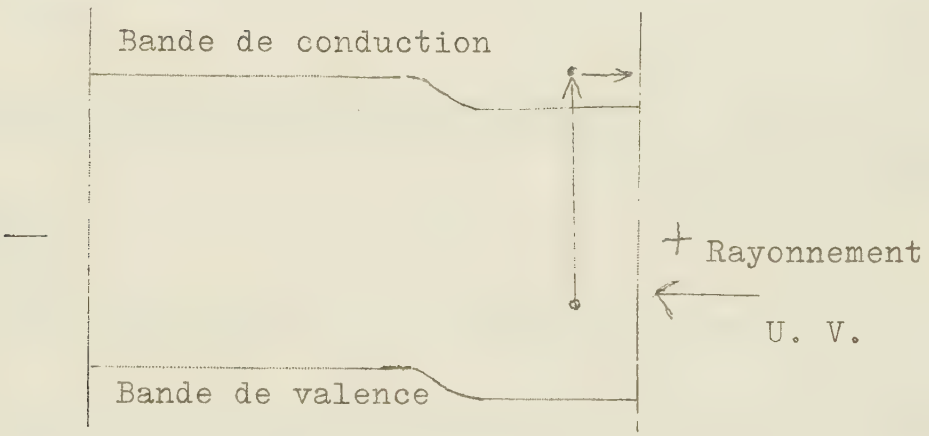
Etant donné que l'irradiation s'effectue à travers la grille, on peut admettre que les charges mobiles sont les électrons, ces électrons étant captés par la grille qui est portée à un potentiel positif par rapport à celui du disque. Pour expliquer ce phénomène de déclin du photocourant sous excitation, on doit admettre qu'un seul porteur est mobile et qu'il ne peut être remplacé à la cathode (6). Ceci paraît justifié par les très faibles valeurs des courants d'obscurité.

Remarque : L'épaisseur de la couche ne paraît pas être en cause, car des essais effectués sur d'autres produits, sous une même épaisseur, ne présentent pas un effet de polarisation aussi marqué. Les schémas des transitions seraient les suivants :

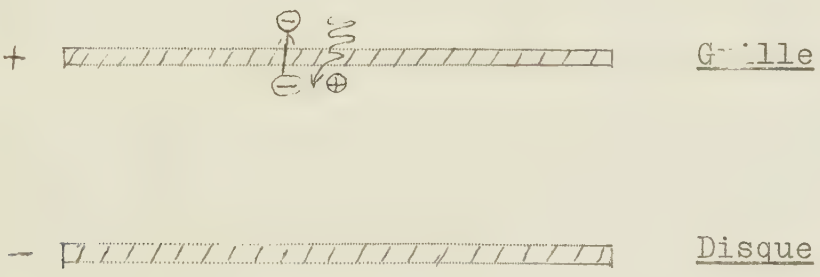
a) - Dans le cas d'une transition fondamentale



b) - Dans le cas d'une transition à partir d'un niveau donneur



Et dans le phosphor, le phénomène d'excitation serait le suivant :

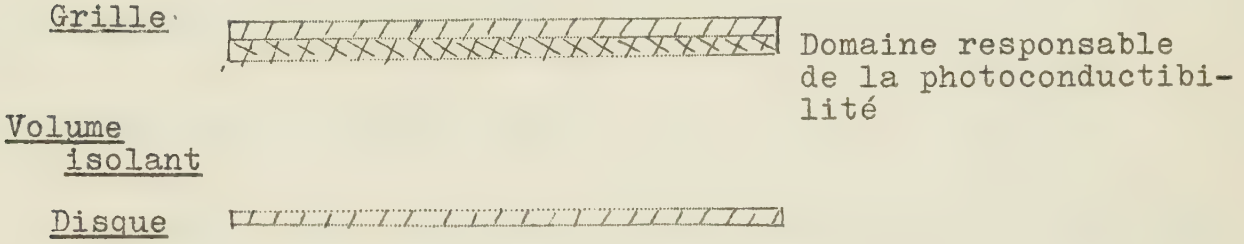


Dans cette hypothèse, seule sera responsable de la

photoconductivité, la région superficielle du phosphor qui absorbe le rayonnement. Cette région superficielle correspond d'ailleurs à la région sensibilisée. La couche se divise donc, au point de vue photoconductibilité, en deux parties qui sont :

1°) - La région superficielle (d'épaisseur très faible) qui est sensibilisée et responsable de la photoconductibilité.

2°) - Le reste de l'échantillon, qui n'est pas sensibilisé, et dont la faible conductivité d'obscurité empêche le regarnissement des électrons.



(L'épaisseur de la région sensibilisée n'est évidemment pas à l'échelle, car elle est peut-être de l'ordre du micron).

Dans ces conditions, le passage du photocourant aura pour effet d'enlever des électrons de cette couche superficielle et, par suite, de créer des charges positives localisées.

Ce modèle permet d'expliquer de façon simple le fait que le photocourant n'atteigne pas une valeur stable, mais passe par un maximum aigu pour tendre ensuite vers zéro. En effet, pour une tension V extérieure appliquée à l'échantillon, lorsqu'on aura créé suffisamment de charges positives, la chute de

potentiel sera nulle dans la couche sensibilisée (7). D'autre part, lorsque cette situation est établie, l'échantillon demeure polarisé si on supprime la tension appliquée, la couche sensibilisée est alors positive par rapport à la grille, c'est-à-dire que si l'échantillon est complètement polarisé, il existe entre la grille et la couche sensibilisée la tension - V (8). Lorsque l'on irradie l'échantillon avec une longueur d'onde appropriée, on observe un courant photoélectrique de sens contraire à celui du photocourant, et que nous appellerons courant de polarisation. L'intensité de ce courant peut être considérée comme caractérisant l'état de polarisation de l'échantillon. Cette méthode de mesure ne peut être répétée puisqu'elle détruit partiellement la polarisation.

III - PROCEDES DE DEPOLARISATION

Entre deux mesures, il était nécessaire de dépolariser l'échantillon pour obtenir des valeurs cohérentes du photocourant. Il faut tout d'abord noter qu'il s'agit d'une polarisation persistante qui ne s'affaiblit que très lentement au cours du temps, cette polarisation peut persister pendant une semaine au moins. Il a donc fallu faire appel à une méthode de dépolarisation. L'une de ces méthodes est celle qui a été proposée par J. JANIN et L. COTTON (1) et COTTON (2) : Si le photocourant a été mesuré avec la tension V, on applique la tension - V et on irradie la substance pendant un temps :

- supérieur au temps d'établissement du photocourant si ce dernier est faible.

- égal au temps d'établissement du photocourant si ce dernier est de l'ordre de quelques 10^{-13} A.

- inférieur au temps d'établissement du photocourant si ce dernier est très intense. 10^{-12} A.

Il faut noter que l'application, à l'obscurité, de la tension V, produit aucune polarisation de l'échantillon. En conséquence, le temps d'application de la tension - V avant l'irradiation, peut être pris très court par rapport à celui pendant lequel est appliquée la tension V, avant la mesure du photocourant (5 minutes contre 25 à 30 minutes), comme nous le verrons plus loin.

Le rayonnement utilisé pour dépolariser était toujours le rayonnement total du brûleur.

Une autre méthode de dépolarisation consiste à irradier l'échantillon avec le flux total du brûleur, sans tension appliquée. La polarisation disparaît également, mais beaucoup moins rapidement, il faut irradier l'échantillon pendant environ une heure pour avoir une disparition totale de la polarisation, ce qui rend cette méthode pratiquement inutilisable pour une étude normale du phosphor. C'est par contre ce procédé de dépolarisation qui intervient lorsqu'on irradie la substance pour la sensibiliser, la sensibilisation et la dépolarisation se produisent alors simultanément.

IV - ETABLISSEMENT DE LA POLARISATION

Il est possible d'étudier suivant quelle loi s'établit

la polarisation. Il suffit, en effet, de mesurer le courant de polarisation en différents points de la courbe d'établissement et de décroissance du photocourant (sous irradiation) et de dépolariser la substance après chaque mesure du courant de polarisation. Les résultats sont représentés figures I7 - I8 et I9, dans lesquelles I_t représente l'intensité du photocourant à l'instant t.

Les courbes d'établissement de la polarisation se laissent assez bien représenter par des équations de la forme (9) :

$$I'_t = I'_\infty (1 - A\, e^{-t/\tau})$$

où I'_t représente la valeur du courant de polarisation à un instant t quelconque.

Le courant de polarisation n'augmente pas indéfiniment lorsqu'on irradie l'échantillon sous tension, mais tend vers une limite I'_∞.

Les résultats correspondant aux trois essais effectués sont reportés dans le tableau III.

Nous appellerons t_e le temps d'établissement du photocourant, et I l'intensité de ce photocourant. I' et I'_o représentent respectivement l'intensité du courant de polarisation à l'instant t_e pour lequel le photocourant est maximal et sa valeur limite.

TABLEAU III

COUCHE	I_A	t_e sec	I'_o A	τ sec	A	I' A
N° III Flux total 70 Volts	I,9 $I0^{-I3}$	45	I,65 $I0^{-I3}$	22	1	I,47 $I0^{-I3}$
N° I Flux total 70 Volts	4,87 $I0^{-I3}$	I5	5,I $I0^{-I3}$	I6	0,56	4,I5 $I0^{-I3}$
N° I 70 Volts $\gamma = \frac{I8}{I00} \phi_o$	I,82 $I0^{-I3}$	65	3,6 $I0^{-I3}$	40,I	0,9I	3,I5 $I0^{-I3}$

On voit que les valeurs de A et de τ varient suivant l'intensité du courant de polarisation. L'allure de la courbe d'établissement de la polarisation en fonction du temps est caractérisée par un accroissement initial rapide, suivi d'une diminution graduelle du taux d'accroissement, jusqu'à ce qu'une valeur d'équilibre soit atteinte, et ensuite aucun accroissement notable n'intervient plus lorsque le photocourant décroît. Cette diminution lente du taux d'accroissement résulte probablement du fait que lorsque la polarisation s'établit, le champ polarisant effectif décroît. Dans la couche sensibilisée, en effet, les électrons libérés sont sollicités d'une part, par le champ électrique appliqué, et, d'autre part, par les centres positifs qui ont été créés.

Les résultats du tableau III montrent qu'en réduisant l'intensité excitatrice, on augmente le temps nécessaire à l'ob-

tention de la polarisation maximale en même temps que le temps d'établissement du photocourant.

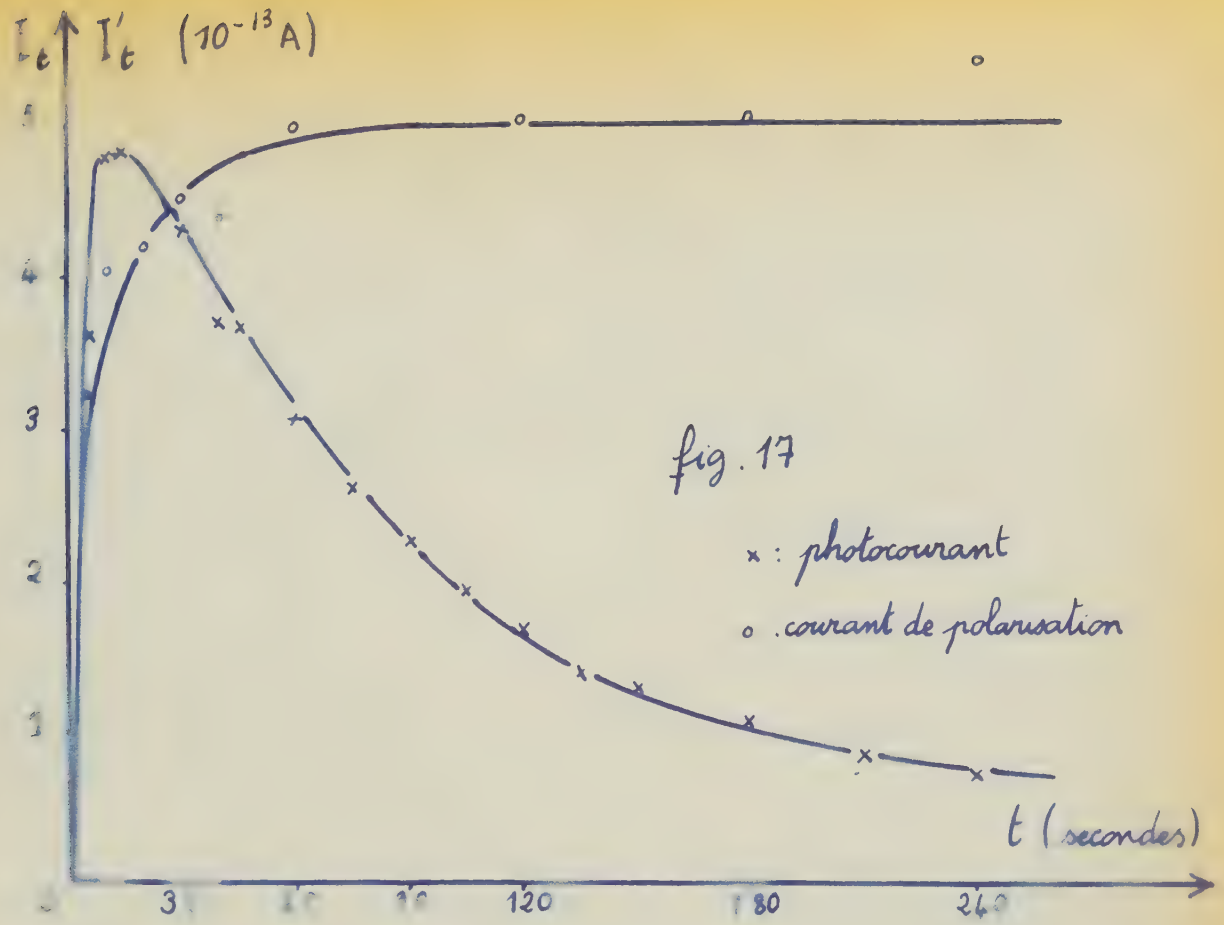


fig. 17

× : photocourant

o . courant de polarisation

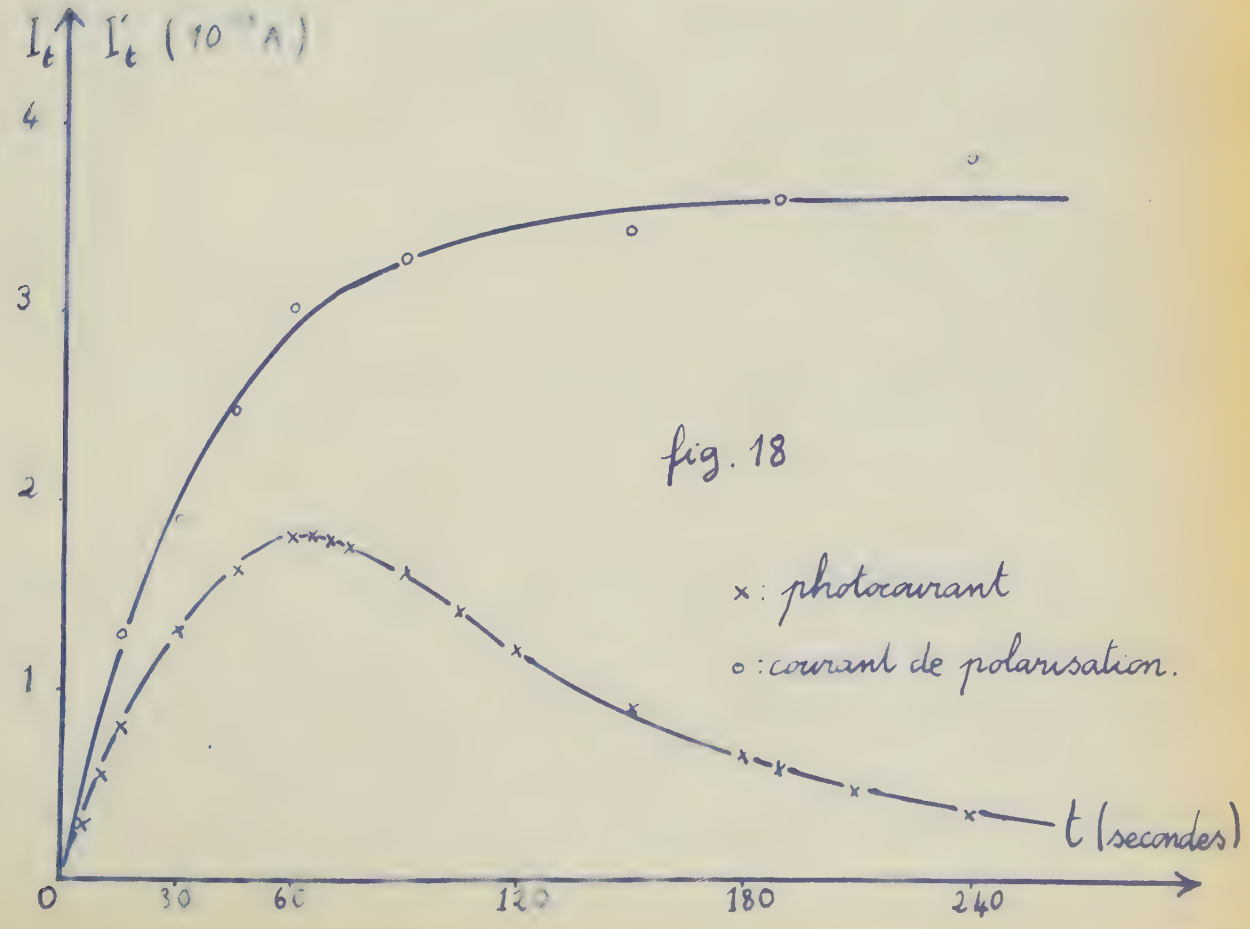


fig. 18

× : photocourant

o : courant de polarisation.

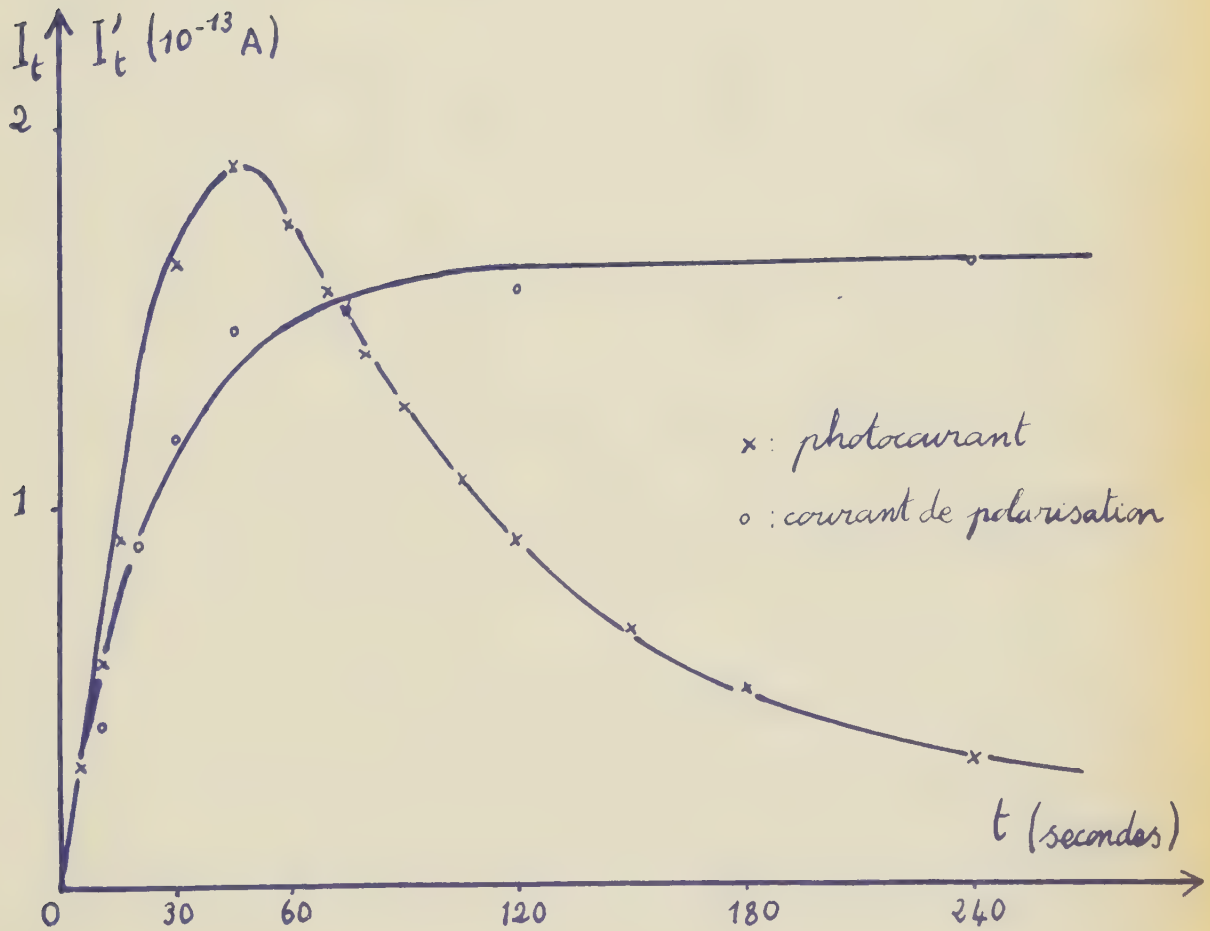

I_t
I'_t (10^{-13} A)
2
1
0
30
60
120
180
240
t (secondes)
× : photocourant
o : courant de polarisation

figure. 19

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PHOTOCONDUCTIBILITE

CONDITIONS OPERATOIRES

L'étude qui suit, a été effectuée sur des couches sensibilisées, les mesures de photocourant étant faites avec le brûleur H P K placé à 35 cm de la couche. Après chaque mesure de photocourant, l'échantillon est dépolarisé suivant la méthode indiquée dans le chapitre précédent. Nous désignerons, comme on l'a fait précédemment, par I la valeur du photocourant et par I' celle du courant de polarisation. Les courants de polarisation indiqués sont toujours mesurés en irradiant la couche avec le flux total du brûleur.

I - COURANTS D'OBSCURITE

Le courant obtenu quand on applique la tension, décroît très rapidement durant les cinq premières minutes, pour tendre vers une valeur suffisamment stable, au bout de 20 minutes, pour permettre la mesure du photocourant.

- Les courants d'obscurité, dont la valeur exacte ne peut être obtenue qu'au bout de plusieurs heures après l'application de la tension, sont de l'ordre de quelque 10^{-14} A sous 70 Volts.

- Ce courant d'obscurité n'est pas affecté par l'état

de sensibilisation de la couche ; pour une tension donnée, il reste le même que la couche soit sensibilisée ou non.

II - VARIATION DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DU TEMPS

1°) - ETABLISSEMENT ET DECROISSANCE SOUS IRRADIATION

Il n'est pas possible de trouver une loi simple représentant l'intensité du photocourant en fonction du temps, pendant toute la durée de la mesure ; par contre, pendant l'établissement et les trois premières minutes de la décroissance, l'intensité est assez bien représentée par une loi de la forme :

$$I_t = I_1 t \; e^{-t/\tau}$$

où I_1 est une constante, la constante de temps τ n'étant pas la même pour l'établissement et la décroissance du courant, sauf dans certains cas où il arrive que cette décroissance s'effectue, durant les vingt premières secondes, avec la même constante de temps que celle de l'établissement.

Les valeurs de τ varient d'une couche à l'autre et dépendent essentiellement de l'intensité du photocourant.

2°) - DECLIN DU PHOTOCOURANT APRES LA FIN DE L'IRRADIATION

a) - La loi du déclin du photocourant à l'instant t : I_t, est de la forme :

$$I_t = I \; e^{-t/\tau}$$

Les temps sont comptés à partir de l'instant où le rayonnement excitateur est coupé. Les valeurs de τ, qui sont comprises entre 30 et 55 secondes, dépendent essentiellement de l'intensité maximale I du photocourant et de la couche considérée. On observe toutefois une diminution de τ quand l'inten-

sité du flux excitateur augmente, comme dans les expériences de DEVORE sur le sulfure de cadmium (10). En étudiant différentes couches on a observé, en première approximation, que τ augmente avec l'intensité du photocourant I, si ce dernier est mesuré dans les mêmes conditions.

Il faut noter que la constante de temps τ ne dépend pratiquement pas de l'état de sensibilisation de la couche. La variation trouvée, de l'ordre de la seconde, est nettement inférieure à la précision des mesures.

b) - Déclin du courant de polarisation (à l'obscurité)

Le déclin du courant de polarisation s'effectue suivant la même loi que celui du photocourant, avec une constante de temps τ qui est également comprise entre 30 et 55 secondes.

3°) - ETUDE DU TEMPS D'ETABLISSEMENT DU PHOTOCOURANT

a) - Variation du temps d'établissement pendant la sensibilisation :

Le temps d'établissement du photocourant, mesuré sous une tension appliquée de 70 Volts, avec le flux total du brûleur placé à 35 cm de la couche vierge, est de l'ordre d'une minute.

On constate :

1°) - Lorsqu'on irradie la couche dans l'air pendant vingt heures, une augmentation de plusieurs minutes de ce temps d'établissement ; ce temps varie suivant les couches entre 4 et 6 minutes.

2°) - Une diminution de ce temps d'établissement pendant la sensibilisation de la couche, le temps minimum étant obtenu lorsque la couche est totalement sensibilisée. Ce temps minimum est de l'ordre de 5 secondes pour les couches les plus photoconductrices.

Nous avons recherché l'influence de la pression de l'air dans la cellule de mesure, sur le photocourant d'une couche totalement sensibilisée. Nous avons effectué à cet effet deux mesures de photocourant, l'une sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg et l'autre à la pression atmosphérique ; les résultats sont les suivants :

$P \simeq 10^{-4}$ mm de Hg	$I \simeq 26,3 \cdot 10^{-13}$ A	$t \simeq 5$ secondes
$P \simeq 76$ cm de Hg	$I \simeq 25,5 \cdot 10^{-13}$ A	$t \simeq 15$ secondes

La présence de l'oxygène ne modifie donc que très peu la valeur du photocourant, mais en revanche le temps d'établissement est augmenté.

Ce résultat pourrait expliquer pourquoi on augmente le temps d'établissement du photocourant d'une couche vierge en l'irradiant dans l'air ; il est possible, en effet, que des molécules d'oxygène se fixent sur les grains, créant ainsi des barrières de potentiel. Et, lors de la sensibilisation, l'oxygène serait désorbé, ce qui ferait disparaître ces barrières, d'où une diminution du temps d'établissement du photocourant.

b) - <u>Etude du temps d'établissement du photocourant d'une couche sensibilisée en fonction de la tension et du flux</u> :

- Si l'on porte sur un graphique les points représen-

tant en fonction du temps d'établissement du photocourant, l'intensité de ce dernier, mesurée sous tension constante, mais en faisant varier, au moyen de filtres, le flux incident et la bande spectrale utilisée : On obtient une courbe régulière (fig. 20) ayant sensiblement pour équation :

$$I\ t_e = c^{te} = A$$

La constante A varie d'ailleurs d'une couche à l'autre.

- Si l'on fait varier à la fois le flux et la tension, on constate que pour chaque tension on obtient une courbe de la forme $I\ t_e = A$ et que, la constante A augmente avec la tension (fig. 2I).

Les résultats se trouvent modifiés dans le cas d'une couche très peu photoconductrice. Seuls les photocourants intenses (quelques 10^{-13} A) semblent suivre la loi $I\ t_e = A$, par contre, pour les intensités très faibles (10^{-14} A), on constate que le temps d'établissement augmente avec le photocourant, ce qui se traduit par un point anguleux de la courbe $I = f\ (t_e)$ (fig. 22).

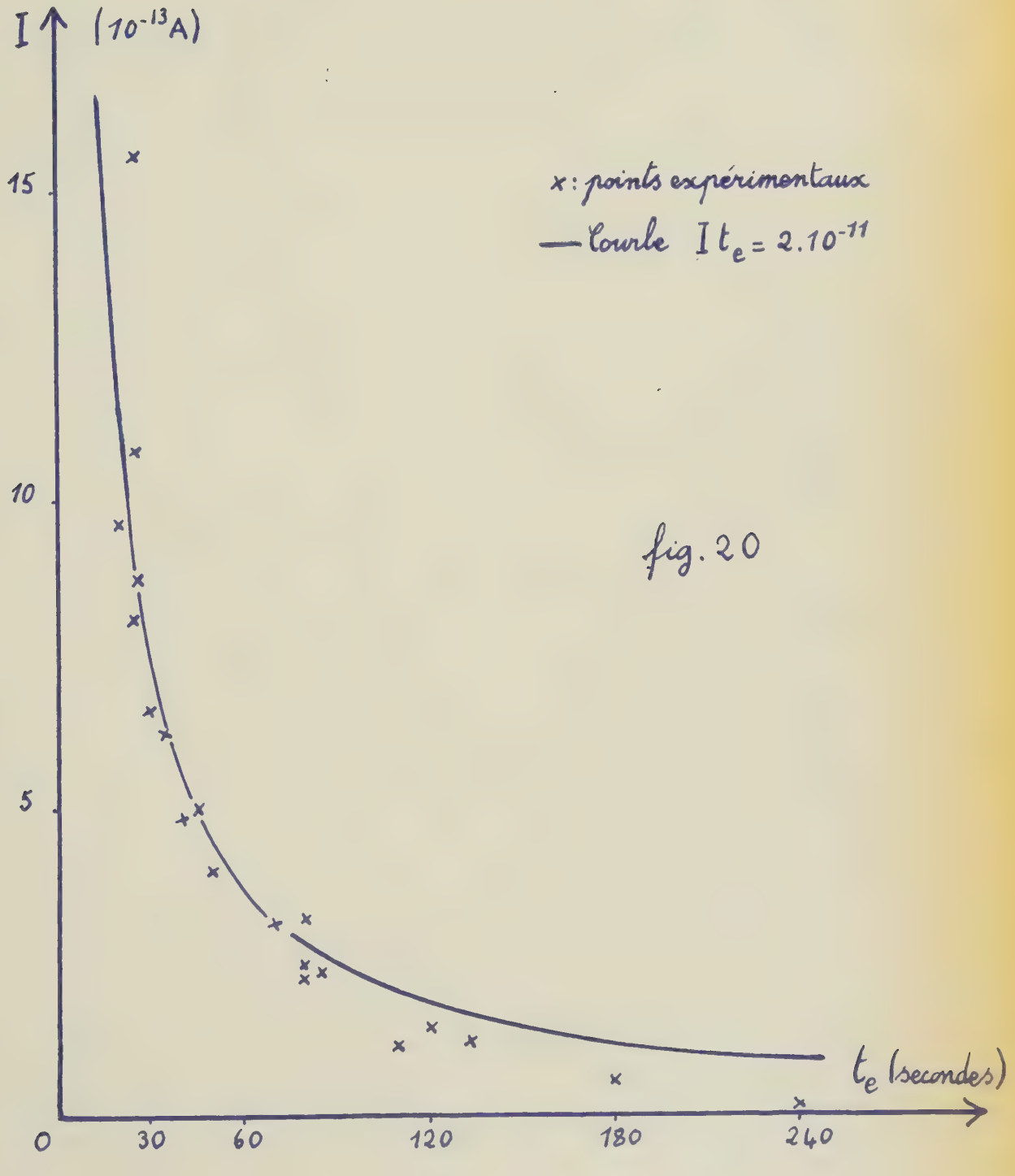

I (10⁻¹³A)
15
10
5
0
30
60
120
180
240
te (secondes)
x : points expérimentaux
— courbe I te = 2.10⁻¹¹

fig. 20

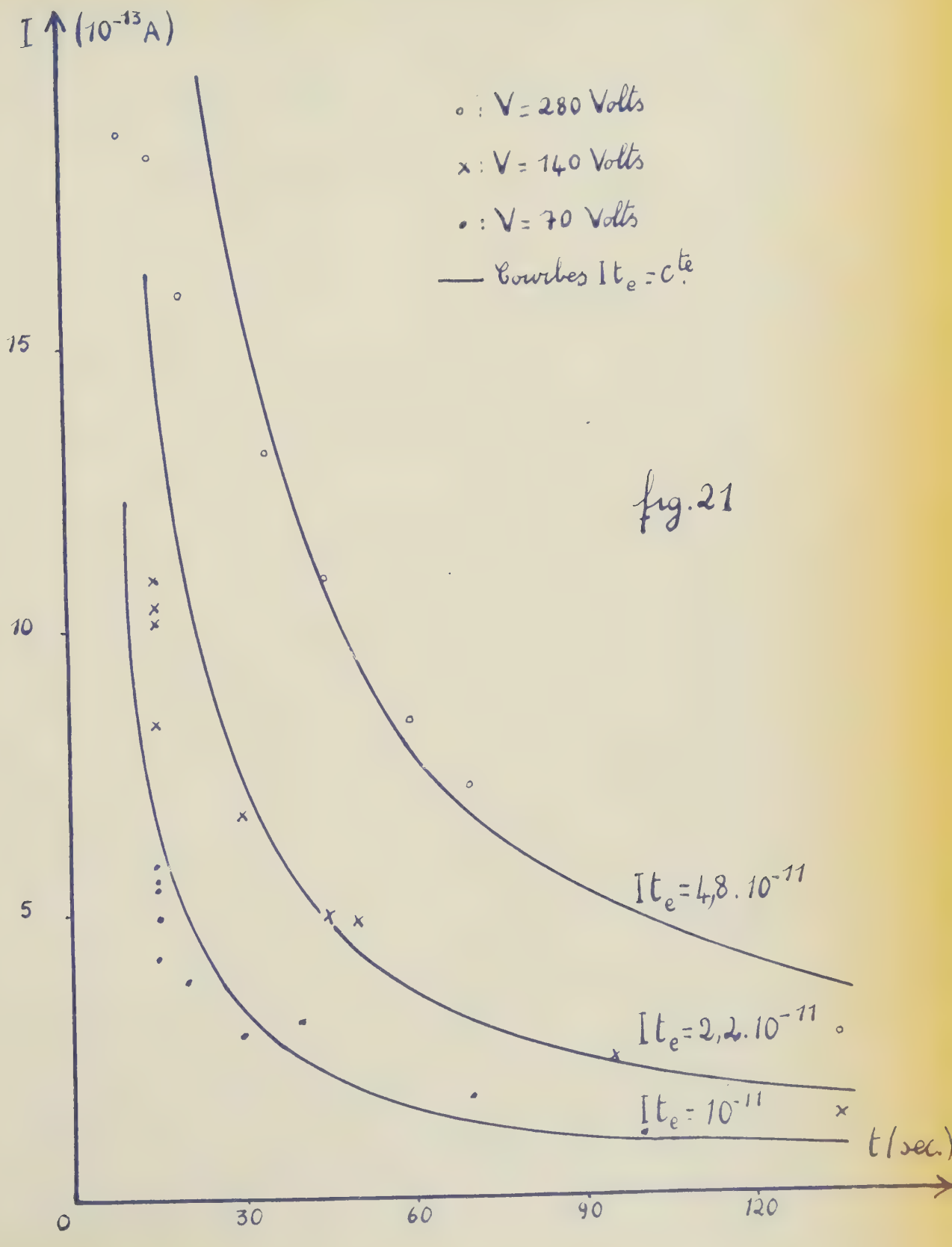

I (10⁻¹³ A)
∘ : V = 280 Volts
× : V = 140 Volts
• : V = 70 Volts
— Courbes It_e = cte
15
10
5
0
30
60
90
120
It_e = 4,8 . 10⁻¹¹
It_e = 2,2 . 10⁻¹¹
It_e = 10⁻¹¹
t (sec.)

fig. 21

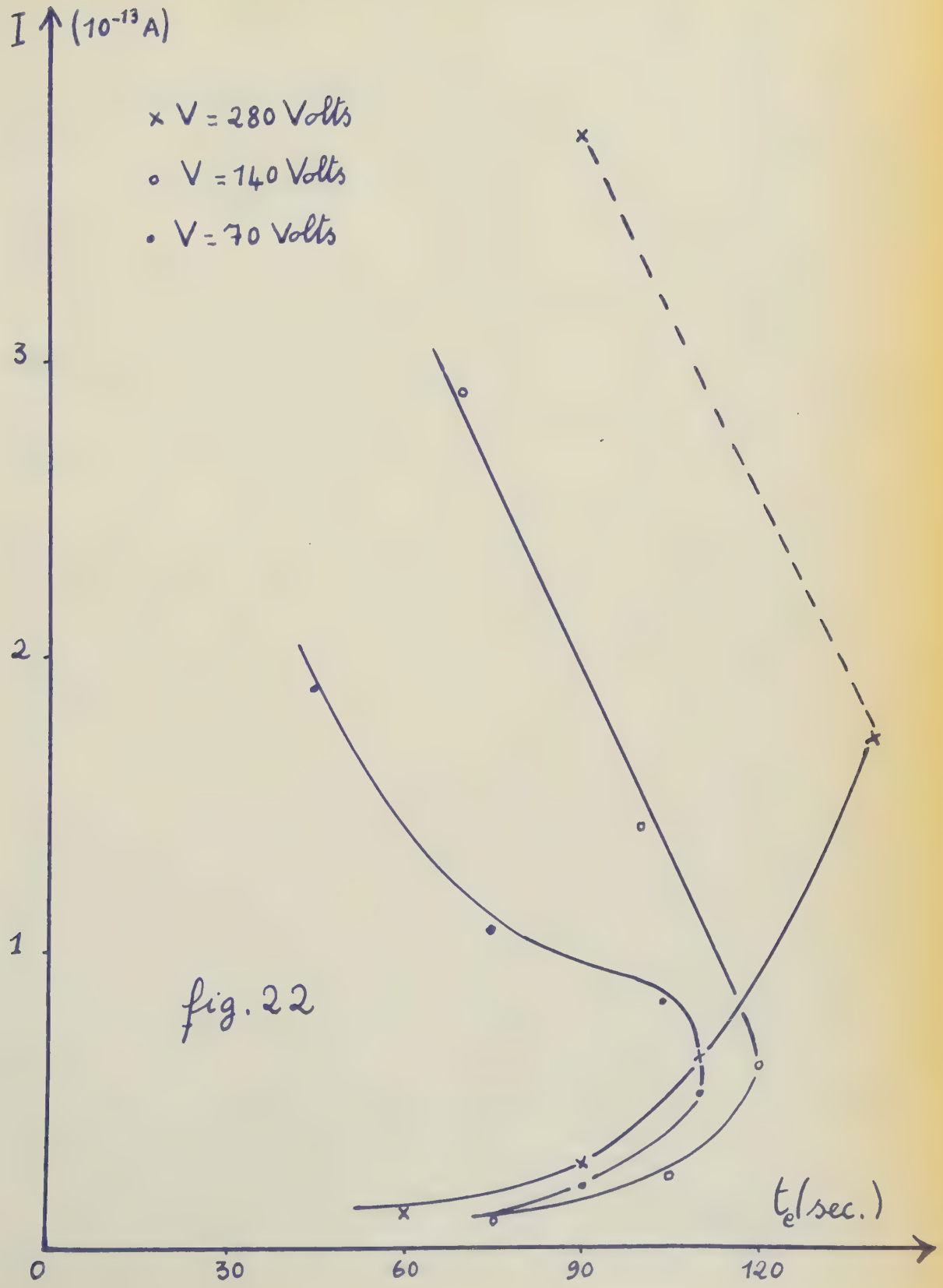

I (10⁻¹³ A)
× V = 280 Volts
∘ V = 140 Volts
• V = 70 Volts
3
2
1
0
30
60
90
120
t_e (sec.)

fig. 22

III - ETUDE DU PHOTOCOURANT & DE LA POLARISATION EN FONCTION DE LA TENSION

1°) - ETUDE DU PHOTOCOURANT

Les caractéristiques $I = f(V)$ ont été étudiées dans le domaine 9 - 280 Volts, leur forme dépend du flux excitateur et de la couche considérée. Les figures 23 et 24 représentent les caractéristiques obtenues pour différentes couches plus ou moins photoconductrices et numérotées respectivement I - II - III - IV - V - VI. La figure 25 représente les mêmes courbes au moyen d'une échelle logarithmique.

a) - Pour une couche assez photoconductrice, présentant des photocourants d'intensité comprise entre 10^{-13} A (9 Volts) et $2 \cdot 10^{-12}$ A (280 Volts) avec le flux total du brûleur, les caractéristiques sont des courbes d'équation $I = KV^n$ avec n très voisin de 1 (fig. 23 et 25 - courbe I).

Lorsqu'on affaiblit le flux dans des rapports donnés, il apparaît une saturation (fig. 26 et 27) qui se traduit par une cassure des courbes $\log I = f(\log V)$ (fig. 28), les courbes $I = f(V)$ peuvent être encore représentées par la relation $I = KV^n$, mais avec deux valeurs de n. Pour les flux égaux à $\frac{41}{100}\phi_0$ et $\frac{18}{100}\phi_0$, n est voisin de 1 pour une tension inférieure à celle où apparaît le changement de pente et au-dessus, n est seulement de l'ordre de 0,7.

Pour des flux encore plus faibles ($\frac{8}{100}\phi_0$ et $\frac{3,5}{100}\phi_0$) les valeurs correspondantes de n sont respectivement 0,6 et

0,3. La brisure apparaît toujours au voisinage de I00 Volts, mais ne semble pas correspondre à une intensité donnée du photocourant.

b) - Pour une couche moins photoconductrice, présentant des photocourants variant de 0,6 . 10^{-13} A(9 Volts) à 8 . 10^{-13} A (280 Volts) (fig. 23 - courbe II), les caractéristiques sont des courbes d'équation $I = KV^n$, avec :

$n \# 1,0$ pour $V < 140$ Volts

$n \# 0,7$ pour $140 < V < 280$ Volts,

(cf. fig. 25 - courbe II).

c) - Pour des couches peu photoconductrices, présentant des photocourants inférieurs à 4 . 10^{-13} A (280 Volts) avec le flux total, les caractéristiques (fig. 23 - 24, courbes III - IV - V) sont encore des courbes d'équation $I = KV^n$, avec :

$n \# 0,6$ à $0,7$ pour $V < 100$ Volts

$n \# 0,3$ pour $100 < V < 280$ Volts

(cf. fig. 25 - courbes III - IV et V).

Quand on affaiblit le flux dans des rapports constants (fig. 29 et 30), la cassure qui apparaissait avec le flux total, disparaît pour un flux inférieur ou égal à $\frac{8}{100}\phi_o$, la caractéristique a alors pour équation $I = KV^n$ avec n de l'ordre de 0,3. Quand on passe du flux ϕ_o au flux $\frac{18}{100}\phi_o$, on observe une diminution des valeurs de n aussi bien au-dessus qu'au-dessous du point de changement de pente (fig. 31).

d) - Certaines couches très peu photoconductrices peuvent présenter une caractéristique (fig. 24 - courbe VI) de la

forme $I = KV^n$ avec $n = 0,6$ de 9 à 280 Volts (fig. 25 - courbe VI).

CONCLUSION :

- Les mesures qui ont été effectuées en filtrant le rayonnement du brûleur avec une lame de VYCOR, ont montré que la forme des caractéristiques ne dépend pas de la longueur d'onde, mais de l'intensité du flux excitateur.

- Les caractéristiques obtenues à partir d'une couche assez photoconductrice, en affaiblissant le flux excitateur, sont analogues à celles que l'on obtient avec différentes couches moins photoconductrices excitées par le flux total du brûleur, lorsque dans les deux cas les intensités des photocourants sont les mêmes (cf. fig. 25 - 28).

Sur la figure 32, nous avons porté pour différentes couches, la variation de l'intensité du photocourant quand la tension appliquée passe de 9 à 280 Volts, ainsi que les valeurs de n correspondantes.

La figure 33 représente, pour deux couches différentes, la variation de l'intensité du photocourant quand la tension appliquée passe de 9 à 280 Volts, et cela pour différents flux.

La comparaison de ces courbes montre que la valeur de n n'est pas liée à l'intensité du photocourant, mais plutôt à l'étendue de la variation du photocourant entre 9 et 280 Volts. Ce résultat nous conduirait à admettre qu'en réalité, on a une seule caractéristique présentant une partie linéaire suivie d'une saturation et que, si on diminue le flux excitateur

ou si l'on utilise une couche peu photoconductrice, on se déplace vers la région de saturation, pour ne finalement obtenir que cette saturation, lorsque le flux excitateur est très faible ou la couche très peu photoconductrice.

2°) - ETUDE DE LA POLARISATION

Nous avons représenté sur les figures 34 et 35, le courant de polarisation en fonction de la tension, pour les différentes couches I - II - III - IV et V. Les figures 36 et 37, elles, représentent les courants de polarisation, en fonction de la tension, obtenus en affaiblissant le flux excitateur, et sont relatives respectivement aux couches I (assez photoconductrice) et III (peu photoconductrice).

- Pour les couches peu photoconductrices et dans le cas où l'on diminue suffisamment le photocourant des couches plus photoconductrices en affaiblissant le flux excitateur, on observe que le courant de polarisation (fig. 34 - 35, courbes II - III - IV et V et fig. 36) varie sensiblement de façon analogue au photocourant (fig. 23 - 24, courbes II - III - IV et V) : Il tend vers une saturation pour les tensions élevées. Par contre, pour les couches les plus photoconductrices irradiées par le flux total du brûleur, on constate que le courant de polarisation (fig. 34 - courbe I) tend vers une saturation très marquée quand la tension augmente, alors que la courbe $I = f(V)$ (fig. 23 - courbe I) est presque linéaire.

- Si dans le cas des couches les plus photoconductrices on affaiblit le flux excitateur, le photocourant diminue,

mais on constate que pour les valeurs des flux $\frac{18}{100}\phi_0$ et $\frac{8}{100}\phi_0$ (fig. 36) les courbes représentant le courant de polarisation en fonction de la tension, se placent au-dessus de celle obtenue pour le flux ϕ_0. On doit noter que ce phénomène disparaît pour les couches peu photoconductrices (fig. 37).

Etant donné, la variation du temps d'établissement du photocourant avec le flux, et le mécanisme présumé de la polarisation, on peut penser que la quantité d'électricité qui s'est écoulée pendant l'établissement du photocourant, ne varie pas de la même façon que ce dernier. Il paraît donc intéressant de comparer les valeurs de I' non au photocourant I, mais à cette quantité d'électricité. En effet si, sur la figure 36, on porte les quantités d'électricité Q en fonction de la tension (fig. 38 et 39), on constate, comme dans la figure 36, que les courbes relatives aux flux de $\frac{18}{100}\phi_0$ et $\frac{8}{100}\phi_0$, se placent au-dessus de celles qui correspondent aux flux ϕ_0 et $\frac{41}{100}\phi_0$. Toutefois, ce courbes n'expliquent pas pourquoi, avec le flux total du brûleur, le photocourant varie presque linéairement avec la tension (fig. 23, courbe I), alors que le courant de polarisation tend vers une saturation (fig. 34 - courbe I). On constate, en effet, que les courbes représentant les quantités d'électricité en fonction de la tension (fig. 38 - 39) sont sensiblement linéaires, tout au moins pour les flux supérieurs à $\frac{3,5}{100}\phi_0$.

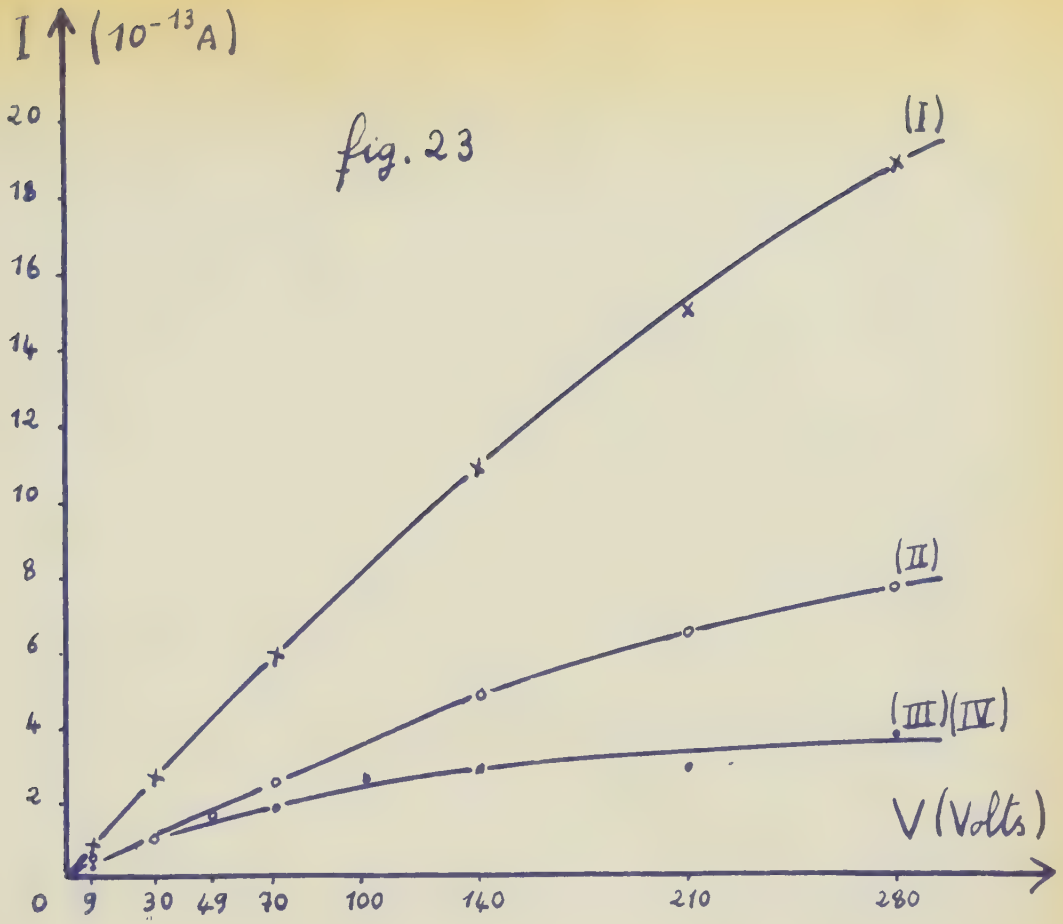

I (10⁻¹³A)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
9
30
49
70
100
140
210
280
V (Volts)
(I)
(II)
(III)(IV)

fig. 23

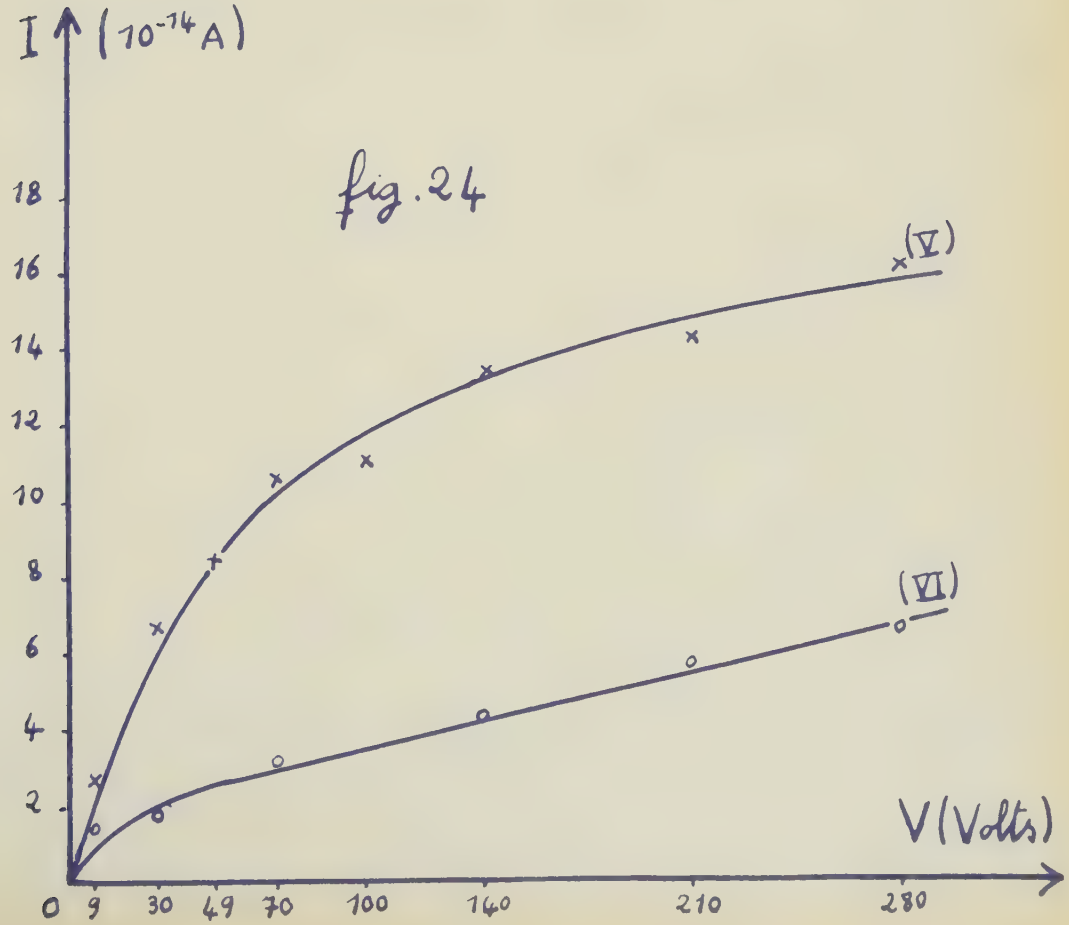

I (10⁻¹⁴A)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
9
30
49
70
100
140
210
280
V (Volts)
(V)
(VI)

fig. 24

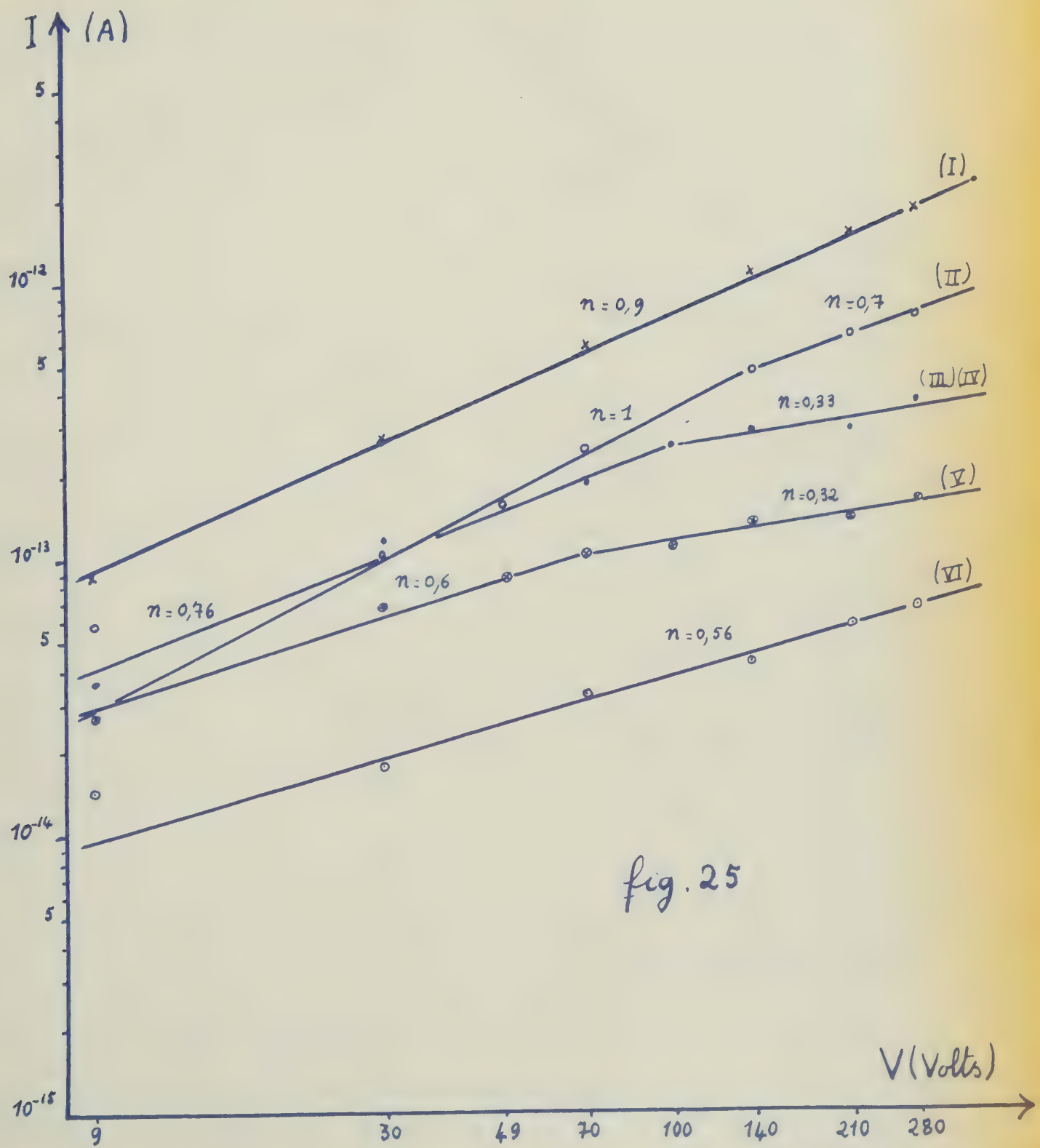

I (A)
5
10^{-12}
5
10^{-13}
5
10^{-14}
5
10^{-15}
(I)
(II)
(III)(IV)
(V)
(VI)
n = 0,9
n = 0,7
n = 1
n = 0,33
n = 0,32
n = 0,6
n = 0,76
n = 0,56
V (Volts)
9
30
49
70
100
140
210
280

fig. 25

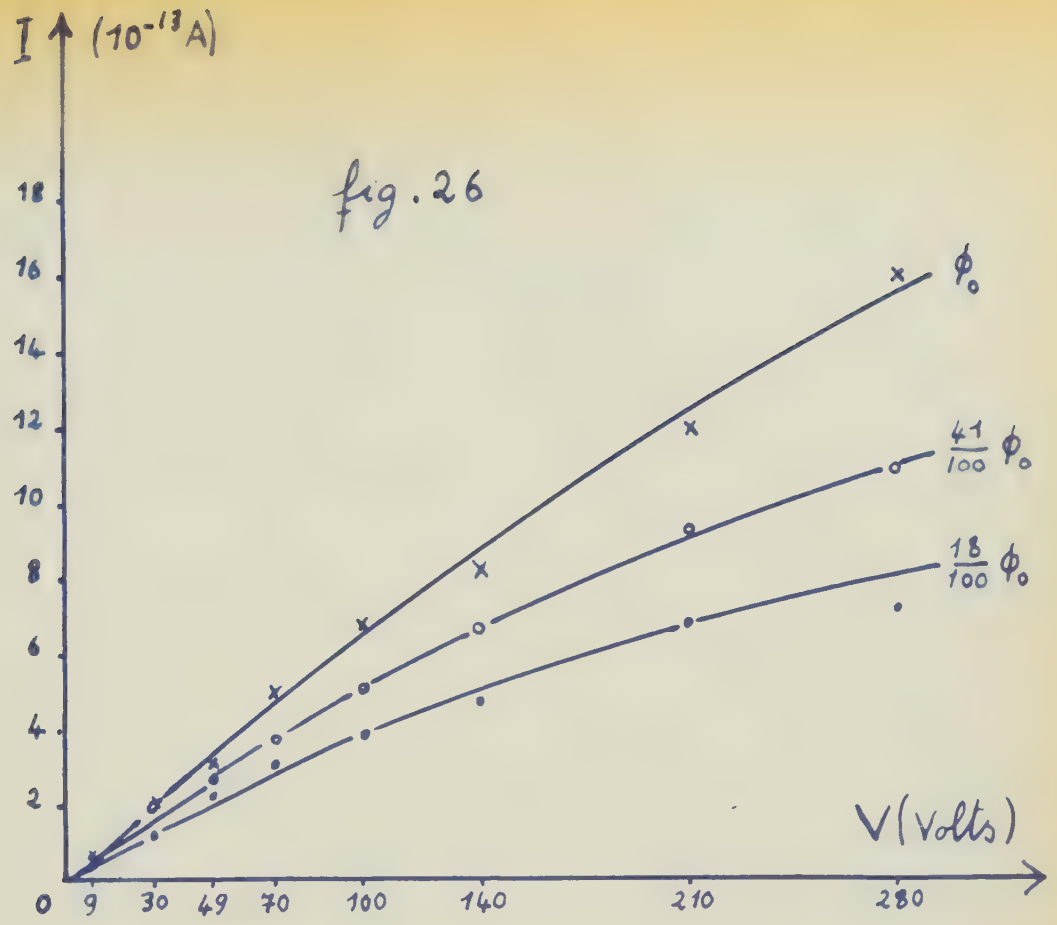

I (10⁻¹³A)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
9
30
49
70
100
140
210
280
V(Volts)
ϕ₀
41/100 ϕ₀
18/100 ϕ₀

fig. 26

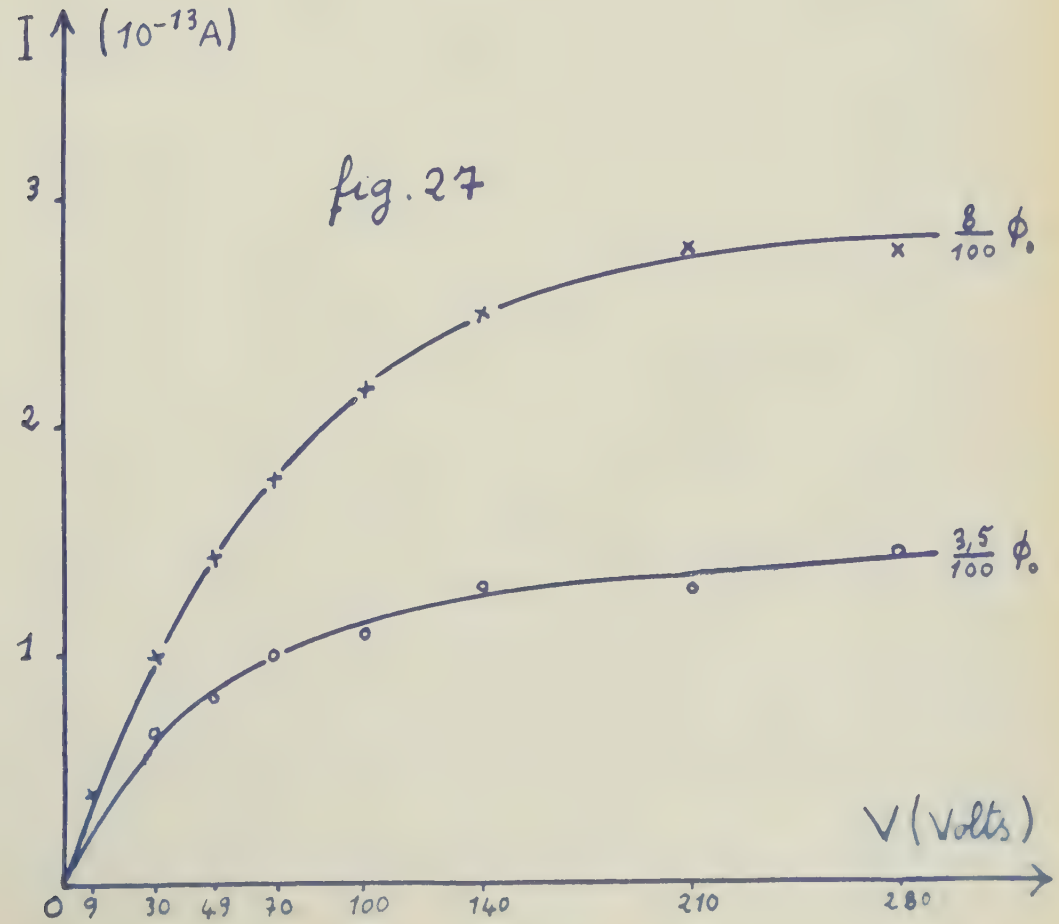

I (10⁻¹³A)
3
2
1
0
9
30
49
70
100
140
210
280
V(Volts)
8/100 ϕ₀
3,5/100 ϕ₀

fig. 27

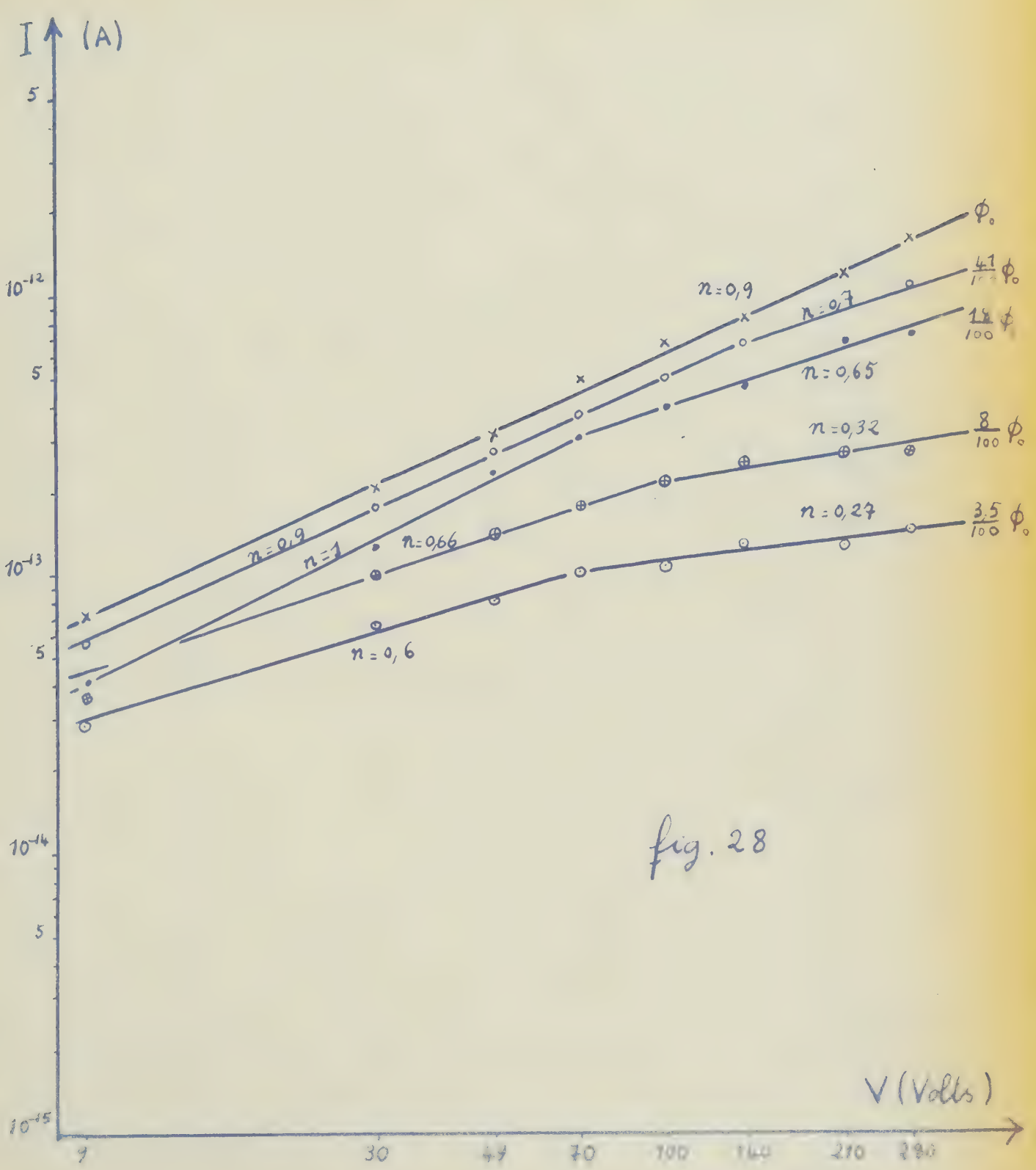

I (A)
5
10^{-12}
5
10^{-13}
5
10^{-14}
5
10^{-15}
ϕ_0
$\frac{41}{100}\phi_0$
$\frac{14}{100}\phi$
$\frac{8}{100}\phi_0$
$\frac{3.5}{100}\phi_0$
n = 0,9
n = 0,7
n = 0,65
n = 0,32
n = 0,27
n = 0,9
n = 1
n = 0,66
n = 0,6
V (Volts)
9
30
44
70
100
140
210
280

fig. 28

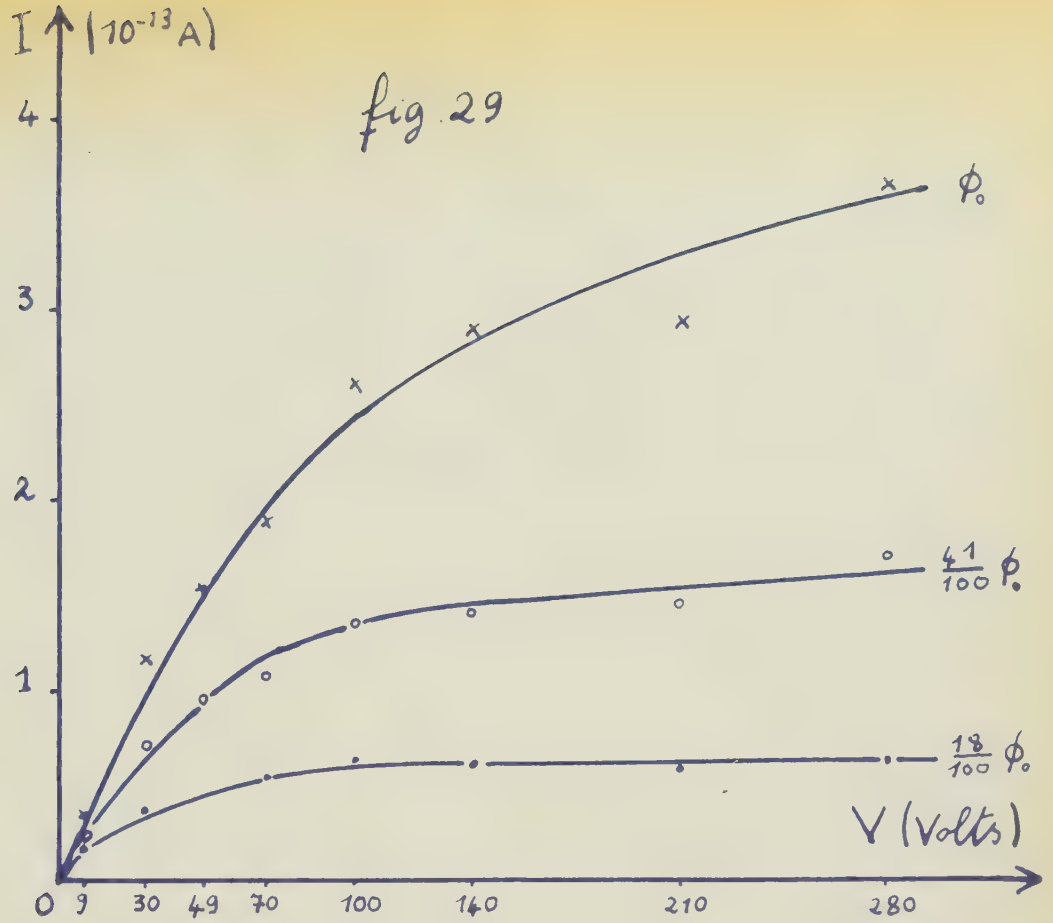

I (10⁻¹³ A)
4
3
2
1
φ₀
41/100 φ₀
18/100 φ₀
V (Volts)
0 9 30 49 70 100 140 210 280

fig. 29

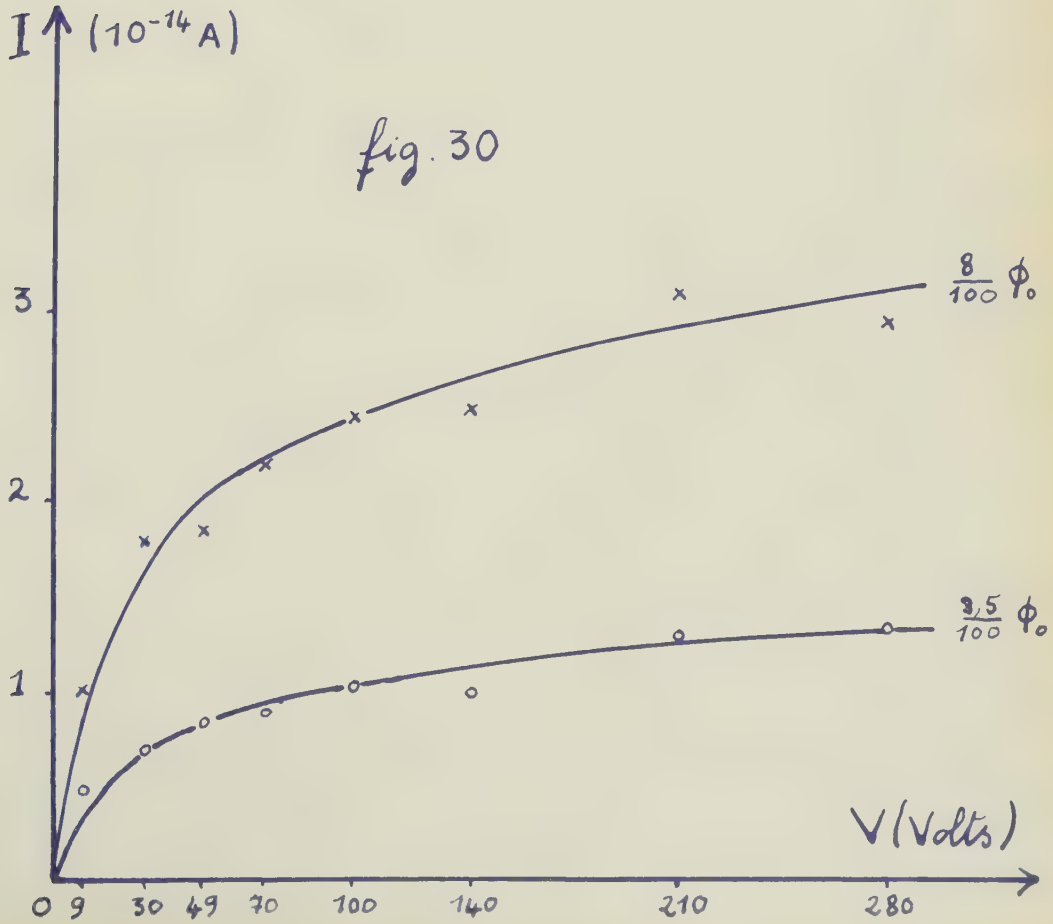
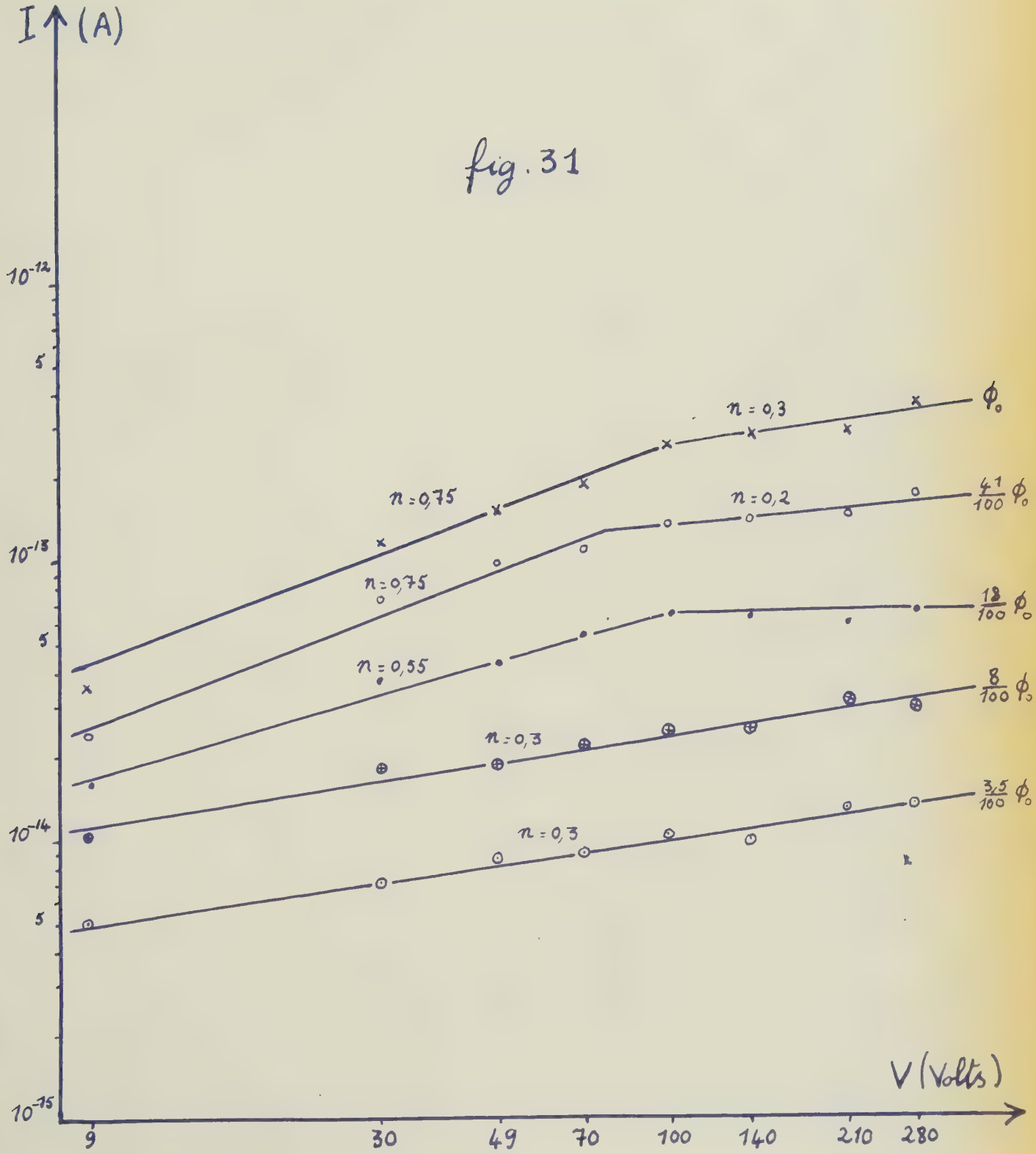

I (10⁻¹⁴ A)
3
2
1
8/100 φ₀
3,5/100 φ₀
V (Volts)
0 9 30 49 70 100 140 210 280

fig. 30

fig. 31


I (A)
10^{-12}
5
10^{-13}
5
10^{-14}
5
10^{-15}
n = 0,75
n = 0,3
ϕ_0
n = 0,75
n = 0,2
$\frac{41}{100}\phi_0$
n = 0,55
$\frac{18}{100}\phi_0$
n = 0,3
$\frac{8}{100}\phi_0$
n = 0,3
$\frac{3,5}{100}\phi_0$
V (Volts)
9
30
49
70
100
140
210
280

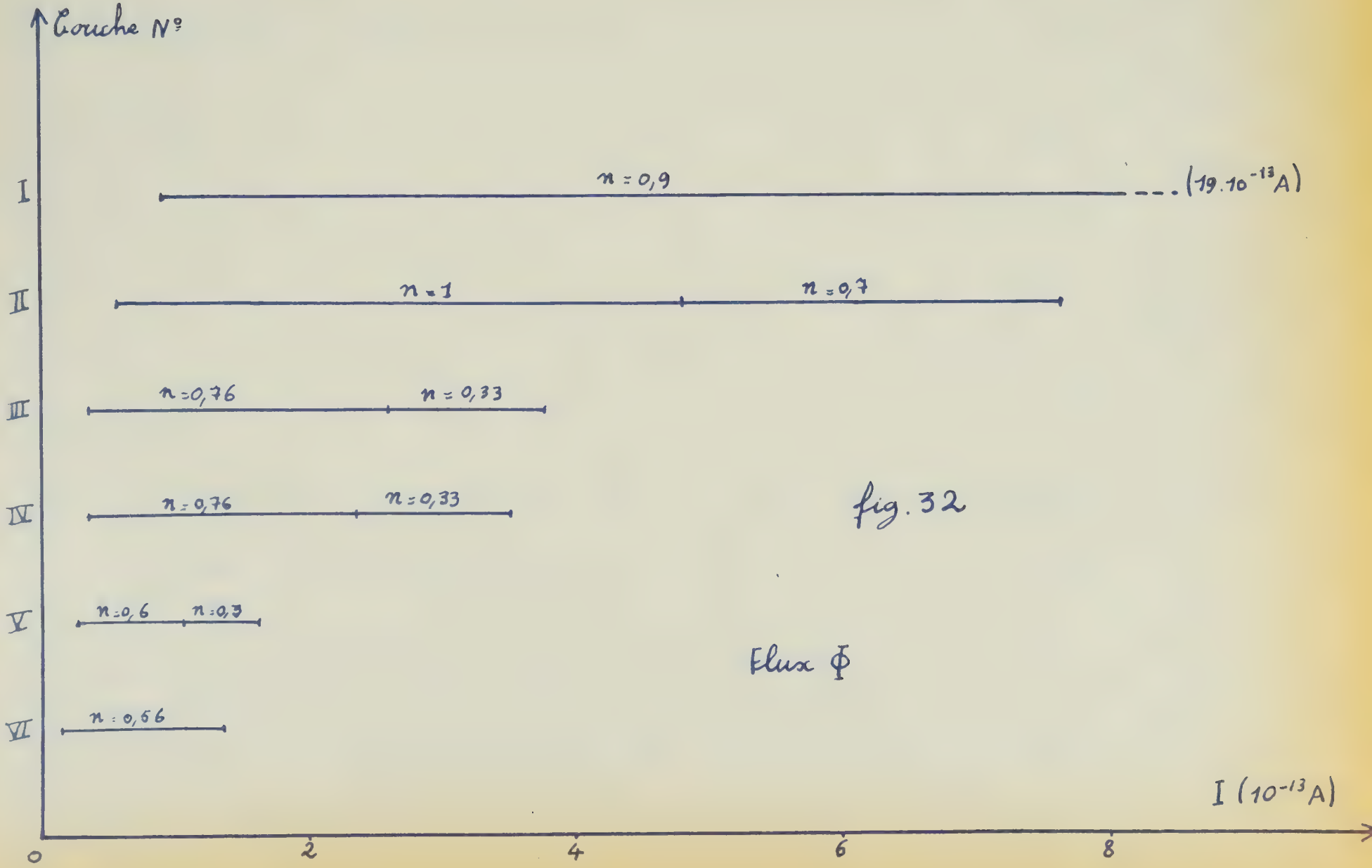

Couche N°
I
II
III
IV
V
VI
n = 0,9
(19.10⁻¹³A)
n = 1
n = 0,7
n = 0,76
n = 0,33
n = 0,76
n = 0,33
n = 0,6
n = 0,7
n = 0,56
Flux Φ
I (10⁻¹³A)
0
2
4
6
8

fig. 32

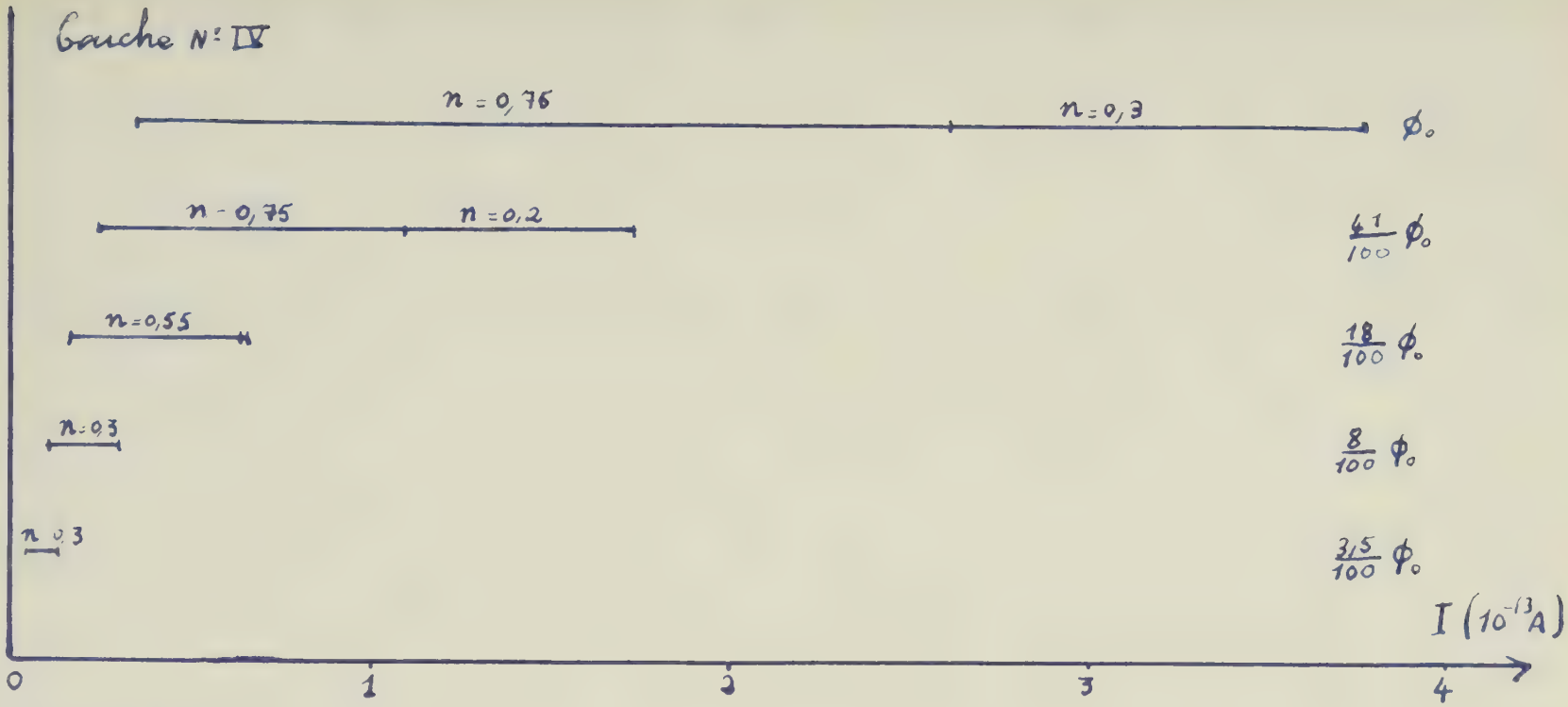
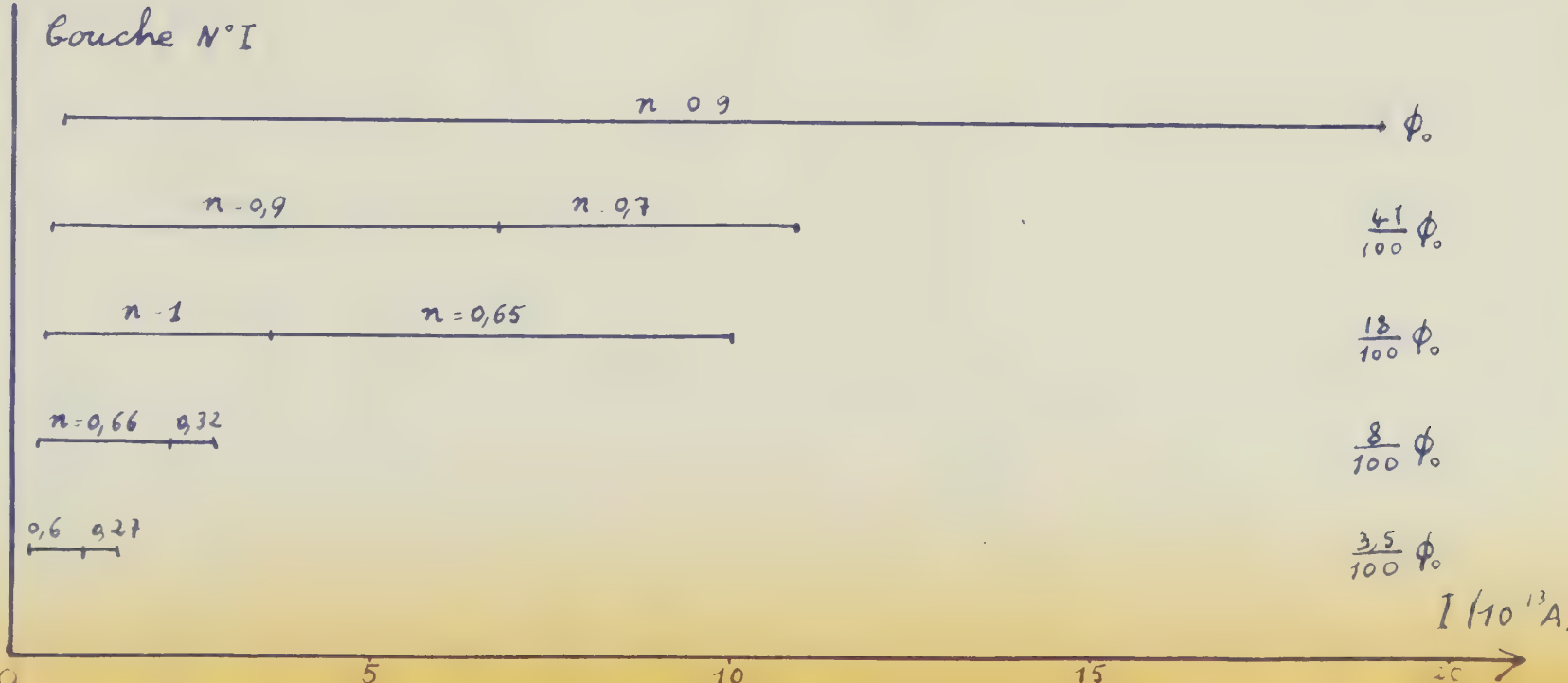

Gauche N° IV
n = 0,76
n = 0,3
ϕ_0
n - 0,75
n = 0,2
$\frac{41}{100}\phi_0$
n = 0,55
$\frac{18}{100}\phi_0$
n = 0,3
$\frac{8}{100}\phi_0$
n 0,3
$\frac{3,5}{100}\phi_0$
I (10^{-13}A)
0
1
2
3
4

fig. 33


Gauche N° I
n 0 9
ϕ_0
n - 0,9
n 0,7
$\frac{41}{100}\phi_0$
n - 1
n = 0,65
$\frac{18}{100}\phi_0$
n = 0,66 0,32
$\frac{8}{100}\phi_0$
0,6 0,27
$\frac{3,5}{100}\phi_0$
I (10^{13}A)
0
5
10
15

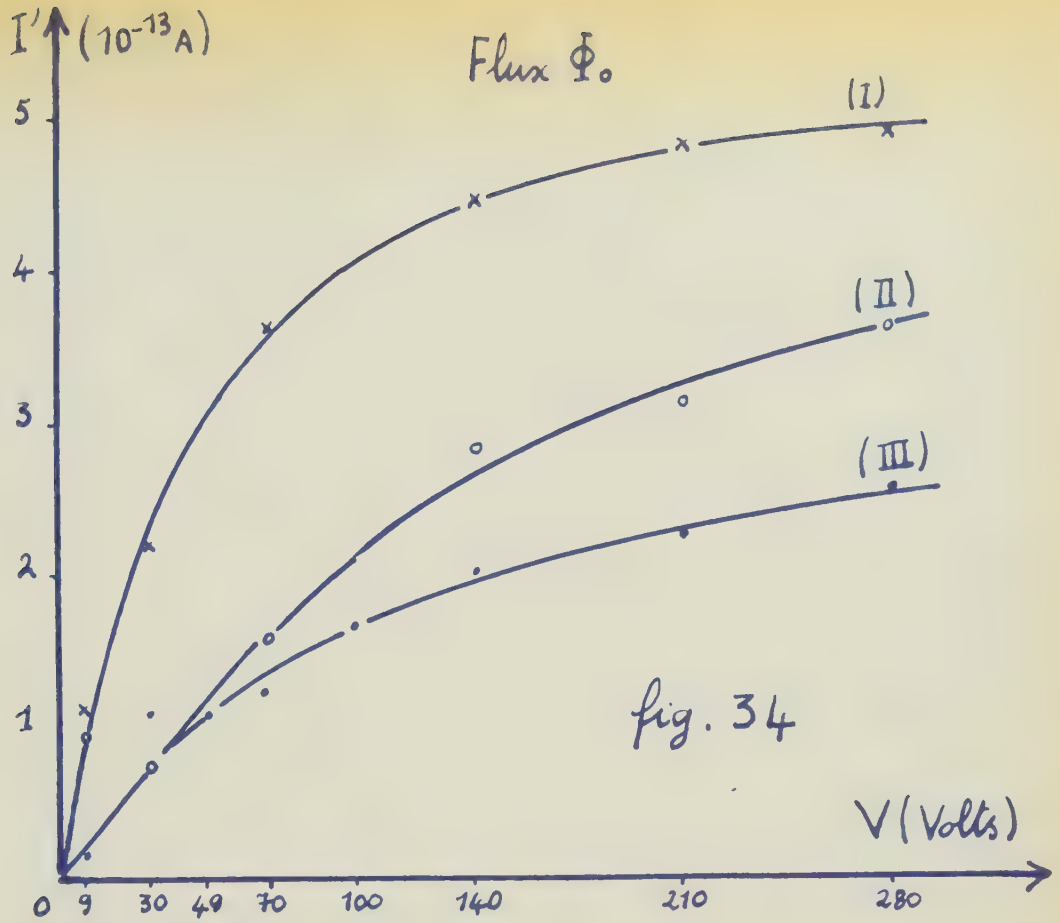

I' (10⁻¹³A)
Flux Φ₀
(I)
(II)
(III)
5
4
3
2
1
V (Volts)
0
9
30
49
70
100
140
210
280

fig. 34

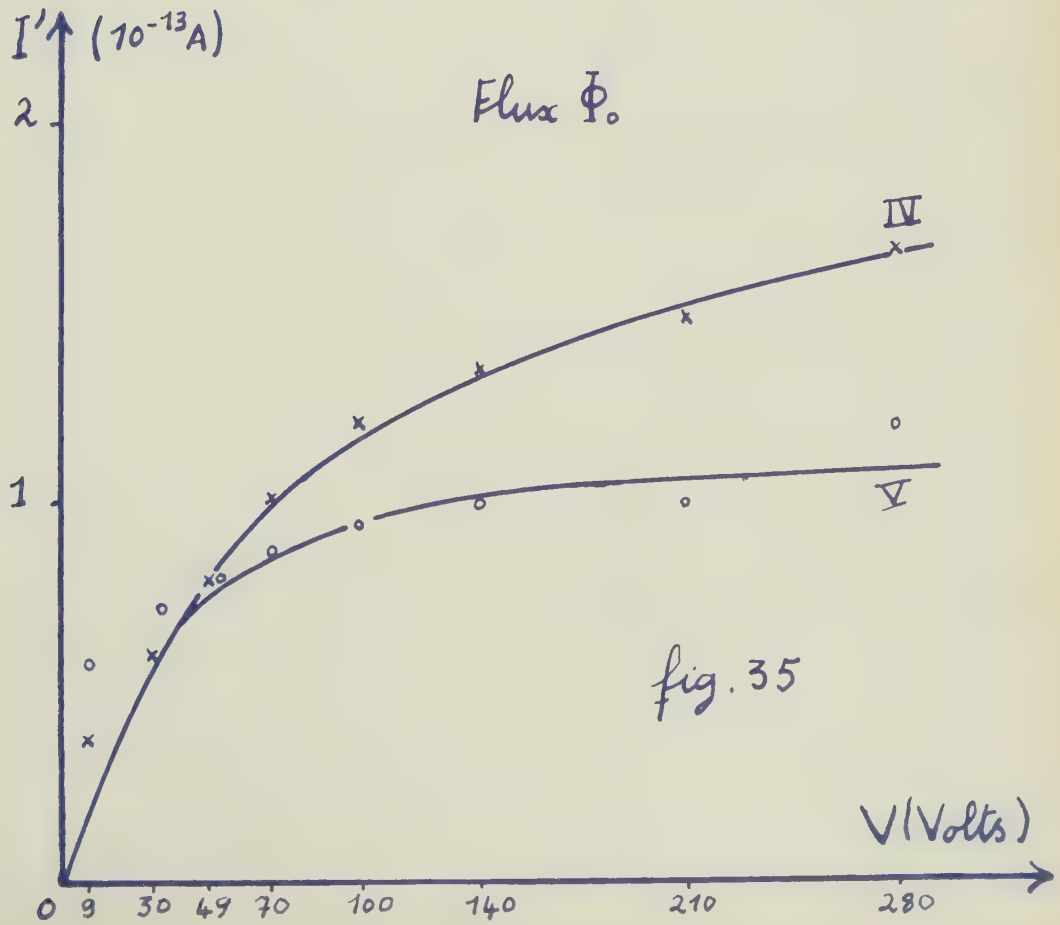
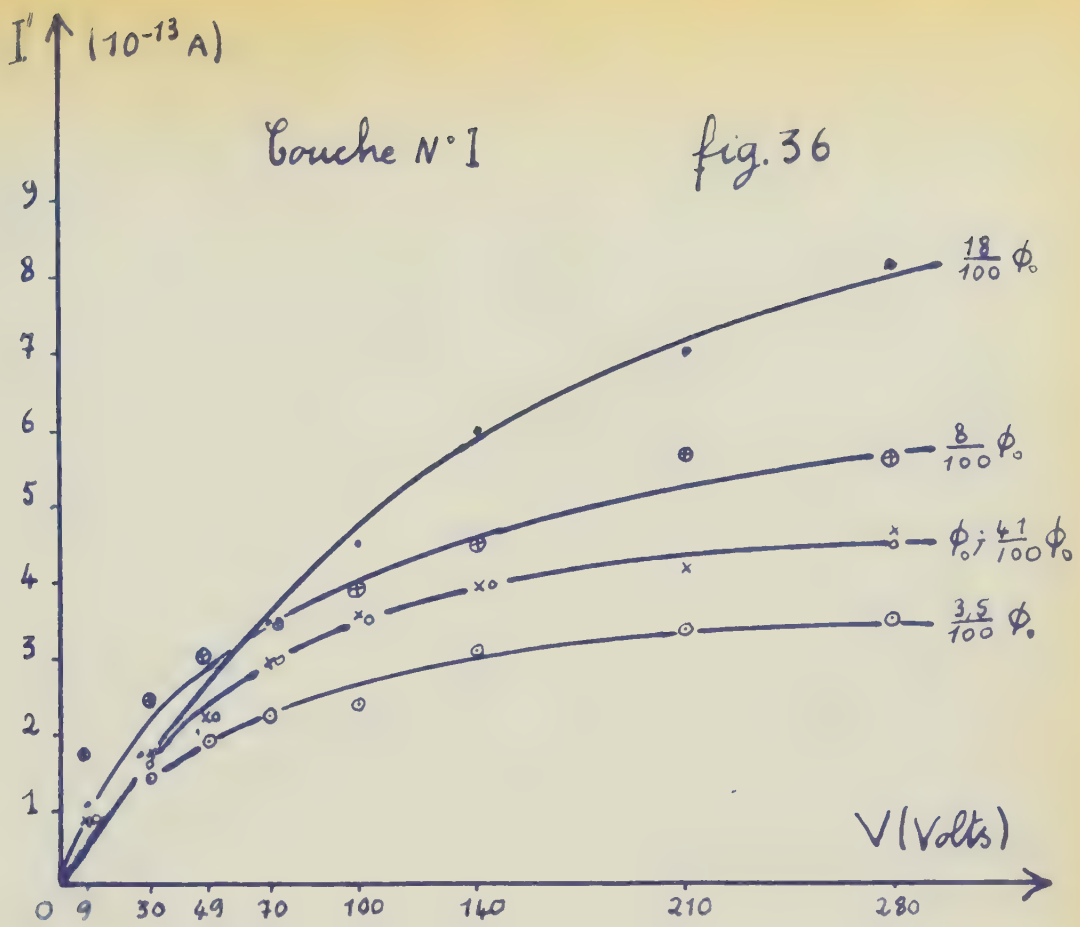
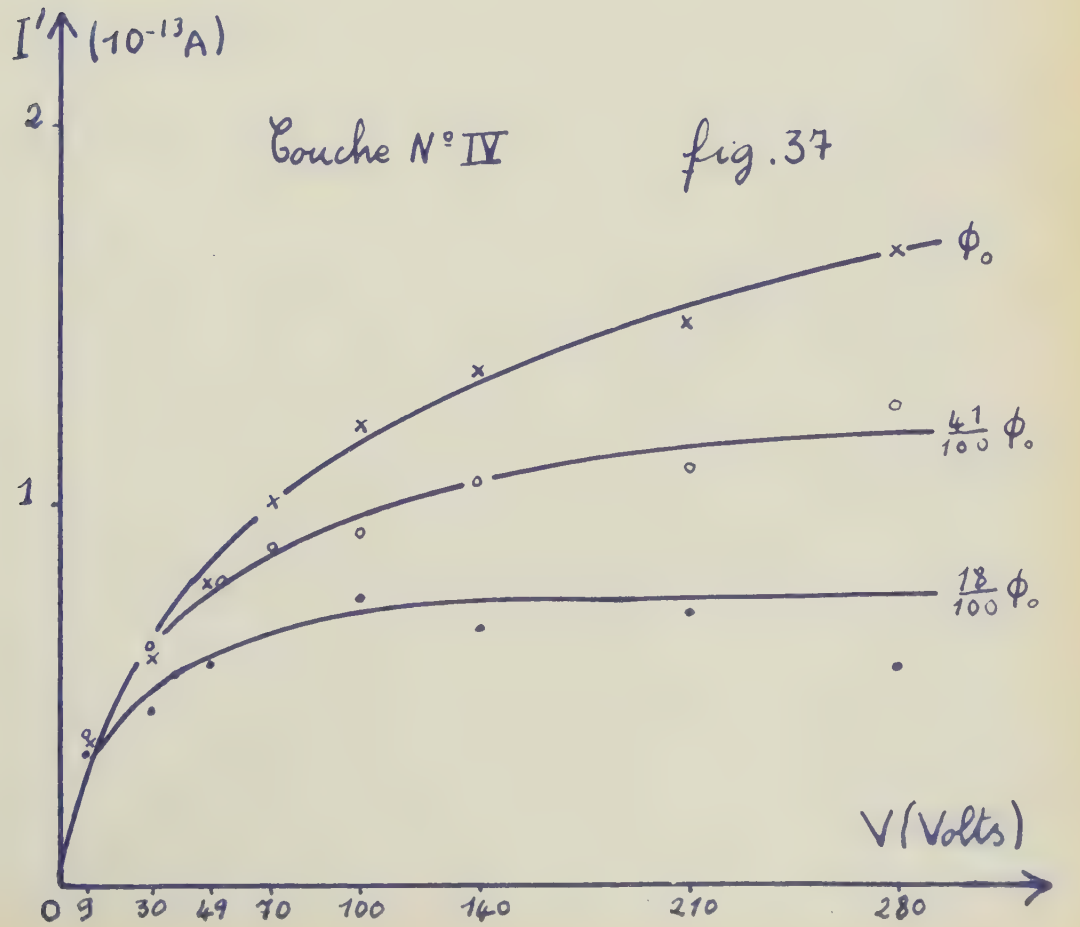

I' (10⁻¹³A)
Flux Φ₀
2
1
IV
V
V (Volts)
0
9
30
49
70
100
140
210
280

fig. 35


I' (10⁻¹³ A)
Couche N° I
fig. 36
9
8
7
6
5
4
3
2
1
18/100 φ₀
8/100 φ₀
φ₀ ; 41/100 φ₀
3,5/100 φ₀
V (Volts)
0 9 30 49 70 100 140 210 280


I' (10⁻¹³ A)
Couche N° IV
fig. 37
2
1
φ₀
41/100 φ₀
18/100 φ₀
V (Volts)
0 9 30 49 70 100 140 210 280

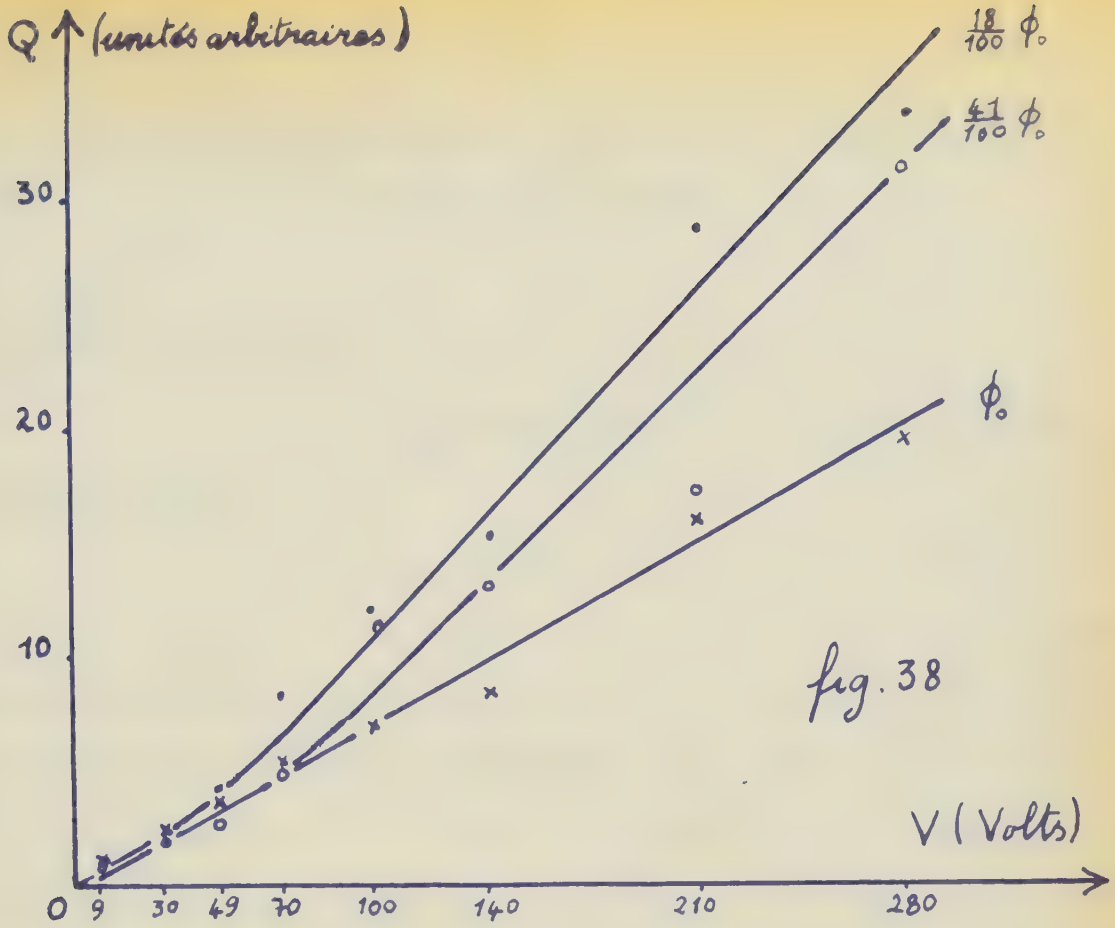

Q (unités arbitraires)
30
20
10
0
9
30
49
70
100
140
210
280
V (Volts)
18/100 ϕ₀
41/100 ϕ₀
ϕ₀

fig. 38

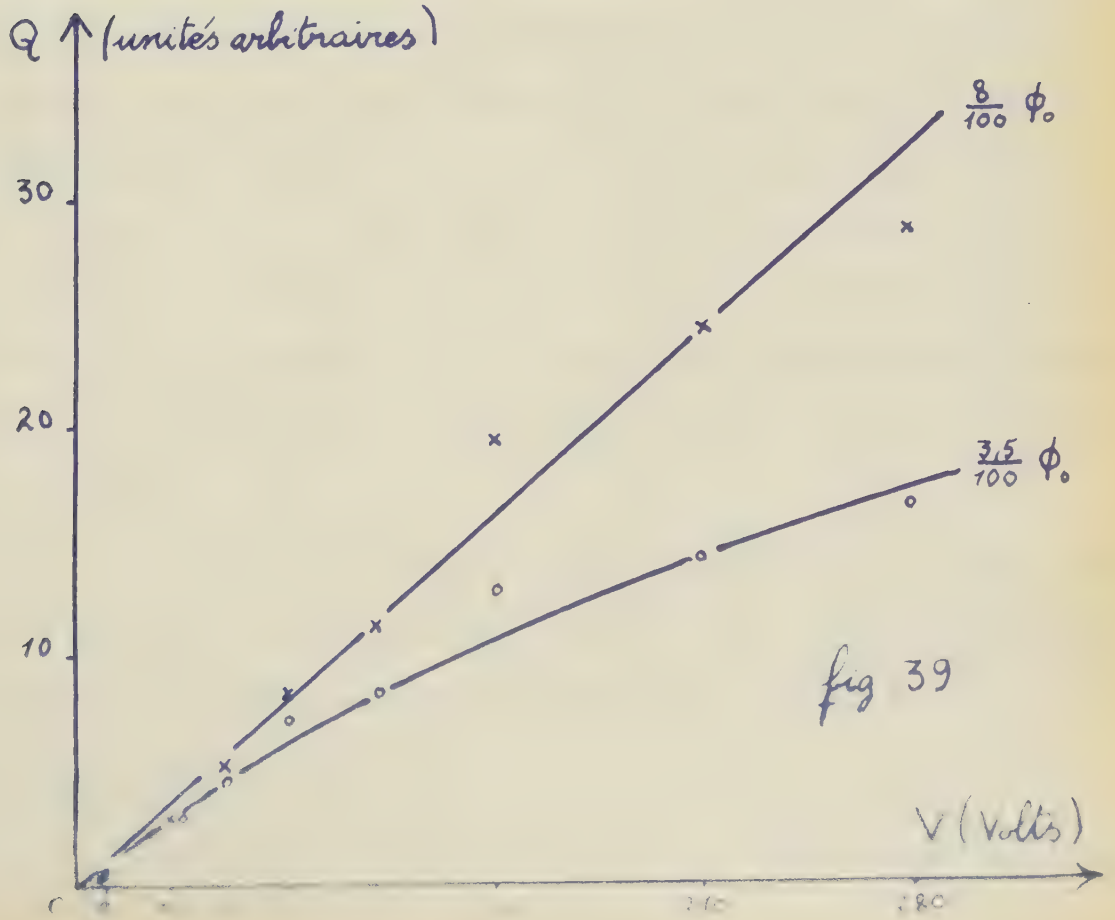

Q (unités arbitraires)
30
20
10
8/100 ϕ₀
3,5/100 ϕ₀
V (Volts)

fig 39

IV - ETUDE DU PHOTOCOURANT ET DE LA POLARISATION EN FONCTION DU FLUX

A - ETUDE DU PHOTOCOURANT

1°) - Le rayonnement utilisé est le rayonnement total du brûleur.

La figure 40 représente les courbes $I = f(\phi)$ obtenues sous une tension de 70 Volts, pour trois (I - III - IV) des couches étudiées dans le paragraphe précédent. On a cherché à les représenter par des équations de la forme $I = K\phi^n$. La figure 4I, dans laquelle on a utilisé des coordonnées logarithmiques, montre que pour chaque courbe n présente deux valeurs, c'est-à-dire que les courbes $\log I = f(\log \phi)$ présentent une cassure. Nous désignerons respectivement par n_1 et n_2 les valeurs de n obtenues pour des flux inférieurs et supérieurs à celui correspondant à la brisure. Ces courbes de la figure 4I, montrent que les valeurs de n_1 et n_2 diminuent quand on passe d'une couche peu photoconductrice (courbes III - IV) à une couche assez photoconductrice (courbe I), les conditions opératoires restant les mêmes (70 Volts - flux total du brûleur placé à 35 cm de la couche).

Nous avons recherché l'influence de la tension sur ces courbes $I = f(\phi)$, pour une couche assez photoconductrice (I) et pour une couche peu photoconductrice (IV) :

1er cas : COUCHE N° I

La figure 42 représente les courbes ainsi obtenues

en faisant varier la tension de 9 à 280 Volts. Nous avons également cherché à représenter ces courbes par une équation de la forme $I = K\phi^n$ (fig. 43). Pour les tensions supérieures à 30 Volts, la brisure se produit toujours pour un flux de $\frac{18}{100}\phi_o$, par contre pour 30 Volts, elle s'est déplacée du côté des flux plus intenses ($\frac{41}{100}\phi_o$) et enfin pour 9 Volts, on ne l'observe plus. La figure 43 montre encore que les valeurs de n_1 et n_2 augmentent avec la tension et l'on a toujours $n_1 > n_2$.

2ème cas : COUCHE N° IV

Nous avons représenté les courbes $I = f(\phi)$ obtenues, sur la figure 44 et les courbes $\text{Log } I = f(\text{Log}\,\phi)$ sur la figure 45. Cette dernière montre que la brisure, lorsqu'on l'observe, se produit pour des flux compris entre $\frac{18}{100}\phi_o$ et $\frac{41}{100}\phi_o$. Contrairement au cas précédent, sous 9 Volts, on observe toujours cette cassure qui, par contre, disparaît sous 280 Volts, pour le domaine de flux considéré. On observe de plus que pour les tensions supérieures à 9 Volts, n_1 ne varie pratiquement pas, par contre n_2 augmente avec la tension appliquée.

CONCLUSION :

- Quelle que soit la couche étudiée, dans le domaine de flux considéré, la cassure, lorsqu'elle apparaît, se situe toujours dans un domaine de flux compris entre $\frac{18}{100}\phi_o$ et $\frac{41}{100}\phi_o$.

- Pour une même tension appliquée et quelle que soit la couche considérée, il est possible de définir une valeur de l'exposant n pour un intervalle déterminé d'intensité du photocourant et cela pour des flux compris entre $\frac{3,5}{100}\phi_o$ et ϕ_o. Les ré-

sultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.

V VOLTS	I	n
280	$I < 7 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	$I > 7 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,6$
210	$I < 7 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	$I > 7 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,4$
140	$I < 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	10^{-13} A $< I < 5 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,8$
	$I > 5 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,4$
70	$I < 0,7 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	$0,7 \cdot 10^{-13}$ A $< I < 3 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,7$
	$I > 3 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,3$
49	$I < 0,9 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	$0,9 \cdot 10^{-13}$ A $< I < 2,5 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,6$
	$I > 2,5 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,2$
30	$I < 0,5 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 1,0$
	$0,5 \cdot 10^{-13}$ A $< I < 2 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,4$
	$I > 2 \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,2$
9	$I < 0,I \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,6$
	$I > 0,I \cdot 10^{-13}$ A	$n \neq 0,4$

TABLEAU IV

En résumé quelle que soit la tension, l'intensité

du photocourant tend vers une saturation, qui est très accentuée pour les faibles tensions.

2°) - Etude du photocourant en fonction du flux et et de la longueur d'onde

Dans cette étude, nous avons utilisé une série de filtres dont la limite inférieure de transmission varie approximativement de 2200 Å à 3450 Å. Pour chaque filtre, nous avons affaibli le flux du brûleur à l'aide de grilles, ce dernier étant placé à 35 cm de l'échantillon. Comme précédemment, nous désignons par ϕ_o le flux émis par le brûleur nu et reçu par l'échantillon.

L'étude qui suit a été effectuée sous une tension de 70 Volts et sur une couche assez photoconductrice. Les courbes $I = f(\phi, \lambda)$ avec $\lambda = c.^{te}$, représentées figure 46, ont été tracées en tenant compte de la transmission de chacun des filtres, dans l'évaluation des flux. Afin d'augmenter le domaine du flux utilisé, nous avons effectué une mesure de photocourant excité par le rayonnement total et une mesure de photocourant excité par ce rayonnement filtré avec chacun des filtres, le brûleur étant placé à 20 cm de l'échantillon. Dans le cas du brûleur nu, le flux reçu par l'échantillon, dans ces conditions, est $\phi = 3,1\phi_o$.

Nous avons cherché, comme précédemment, à représenter les courbes de la figure 46 par des équations de la forme $I = K\phi^n$ (fig. 47). On observe, sur ces courbes $\text{Log } I = f(\text{Log } \phi)$, une brisure correspondant aux radiations qui excitent un photocourant suffisamment intense ($\lambda < 3000$ Å) ; cette cassure ap-

paraît toujours entre $\frac{18}{100}\phi_0$ et $\frac{41}{100}\phi_0$. Les valeurs de n obtenues sont indiquées dans le tableau V.

FILTRE (cut-off)	n_1	n_2
Flux total	0,56	0,30
VYCOR (2200 Å)	1,00	0,35
VYCOR + SO_4Co (300 g/l - 1 cm) (2300 Å)	1,13	0,43
COREX D (2600 Å)	1,40	1,00
ALUN DE Cr (1 cm) (2600 - 3700 Å)	1,40	0,90
"CORNING O I60" (3000 Å)	1,11	
VERRE PYREX (1cm) (3200 Å)	1,00	
"CORNING 7380" (3450 Å)	0,85	

TABLEAU V

Ces valeurs sont en assez bon accord avec celles qui figurent dans le tableau IV. Il ne semble donc pas que la longueur d'onde des radiations excitatrices ait une influence notable sur les courbes $I = f(\phi)$. Toutefois, les valeurs de 1,40 obtenues pour l'exposant n, avec les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, dans le cas du COREX D et de l'ALUN de Chrome, sont assez remarquables, on sait en effet que la

théorie prévoit des valeurs de n comprises entre 0,5 et 1 (6).

B - ETUDE DU COURANT DE POLARISATION

Dans toutes les expériences décrites ici, le courant de polarisation I' est obtenu en irradiant l'échantillon sans tension par le flux total du brûleur, mais la polarisation a été créée en faisant varier le flux, pour différentes tensions appliquées et pour différents domaines spectraux.

Nous avons représenté sur la figure 48, les courants de polarisation en fonction du flux, pour les trois couches I, III et IV étudiées précédemment. Pour une couche assez photoconductrice (I), le courant de polarisation présente un maximum dans le domaine de flux compris entre $\frac{8}{100}\phi_o$ et $\frac{4I}{100}\phi_o$. Ce phénomène peut encore apparaître pour certaines couches peu photoconductrices (courbe III), mais disparaît totalement pour d'autres (courbe IV). Ces dernières présentent un courant de polarisation qui, quelle que soit la tension, croît d'abord rapidement quand le flux augmente, pour tendre vers une saturation aux flux plus élevés (couche N° IV - fig. 48 et 49).

Il faut noter que la tension a peu d'effet sur le maximum présenté par le courant de polarisation, lorsqu'elle varie, il en est de même du rapport de l'intensité maximale à l'intensité limite, mais ce maximum demeure quelle que soit la tension (fig. 50). Si on fait varier à la fois la longueur d'onde et le flux (fig. 5I), on retrouve le même phénomène pour les radiations de longueur d'onde supérieure à 2200 Å. Mais on ne l'observe plus pour celles de longueur d'onde supérieure à

2600 Å, il se peut toutefois que dans ce dernier cas le maximum se soit déplacé au-delà des limites des flux utilisés.

Lorsque la tension appliquée diminue, ce maximum tend à se déplacer du côté des flux faibles. On constate généralement que pour des flux supérieurs à $\frac{4I}{100}\Phi_0$ le courant de polarisation ne varie pratiquement pas.

On pourrait penser que la présence d'un maximum est simplement due au fait que le temps d'établissement du photocourant augmente lorsque le flux diminue, mais ce n'est pas certain car nous avons vu que, dans ces conditions, la constante de temps d'établissement du courant de polarisation augmente également. Par contre, si l'on trace en fonction du flux, pour la couche N° I, la courbe donnant la quantité d'électricité qui s'est écoulée pendant l'établissement du photocourant, on constate que cette courbe est analogue à celle du courant de polarisation (fig. 52).

Pour les couches peu photoconductrices (10^{-14} A), la disparition du maximum de la polarisation pourrait être due au changement de loi de variation de l'intensité du photocourant en fonction du temps de son établissement (fig. 22). Aussi pour les couches présentant des photocourants inférieurs à 10^{-12} A, il semble préférable de comparer le courant de polarisation I' à la quantité d'électricité qui s'est écoulée pendant l'établissement du photocourant, plutôt qu'à l'intensité I. Et la forme particulière de la courbe $I' = f(\frac{\Phi}{\Phi_0})$ est probablement due uniquement au choix que nous avons fait de la grandeur I' pour caractériser la polarisation de la substance.

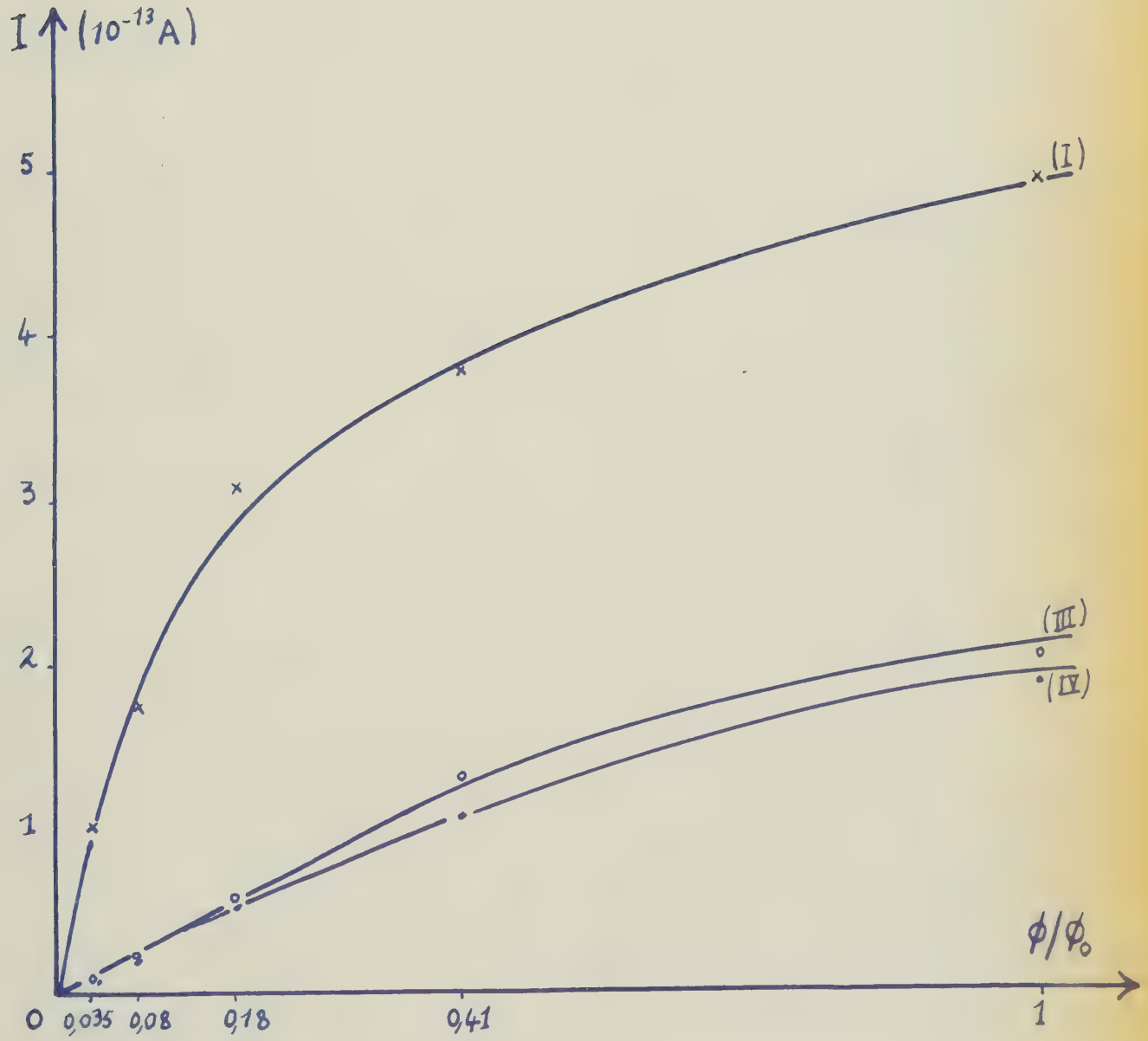


fig. 40

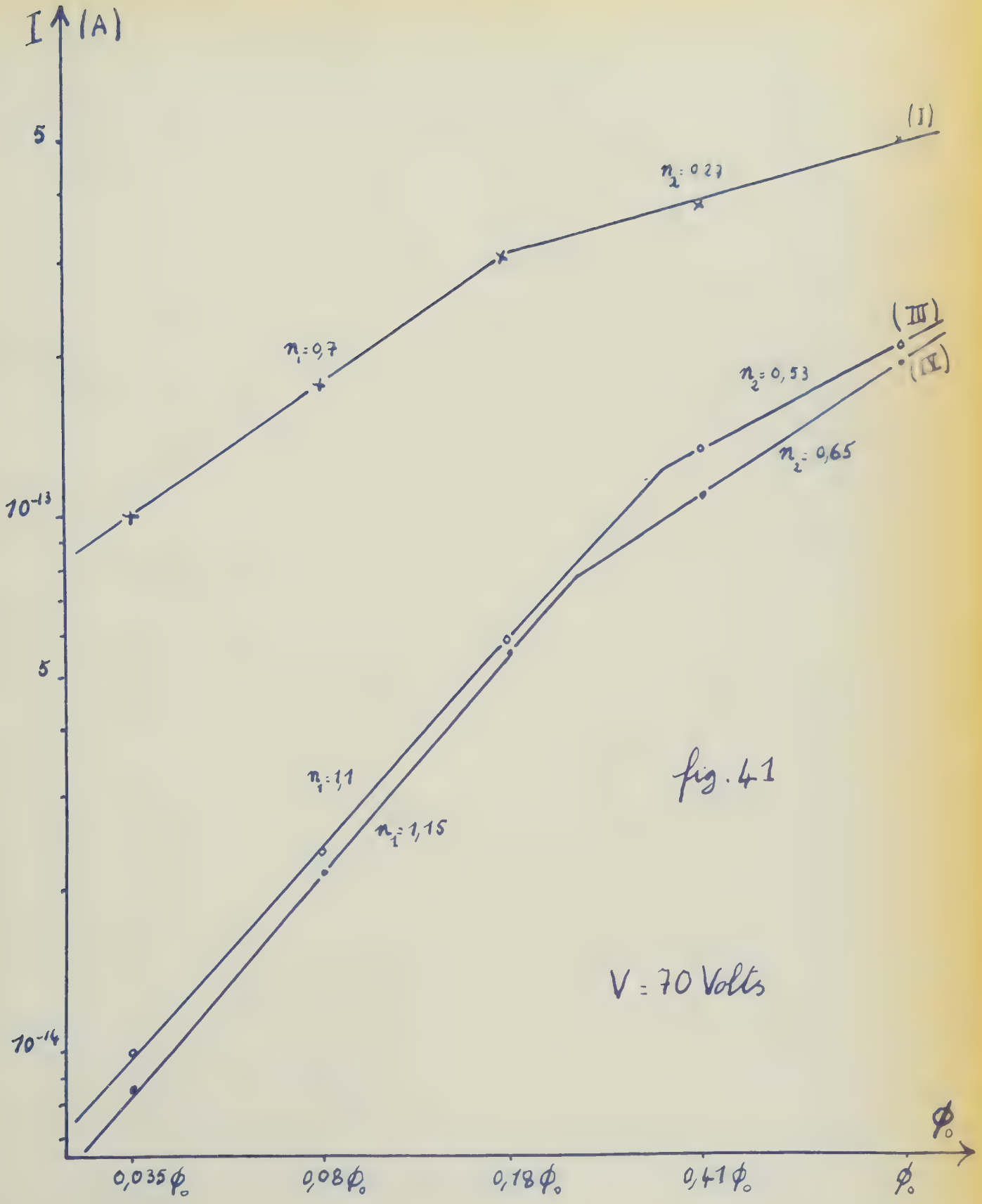
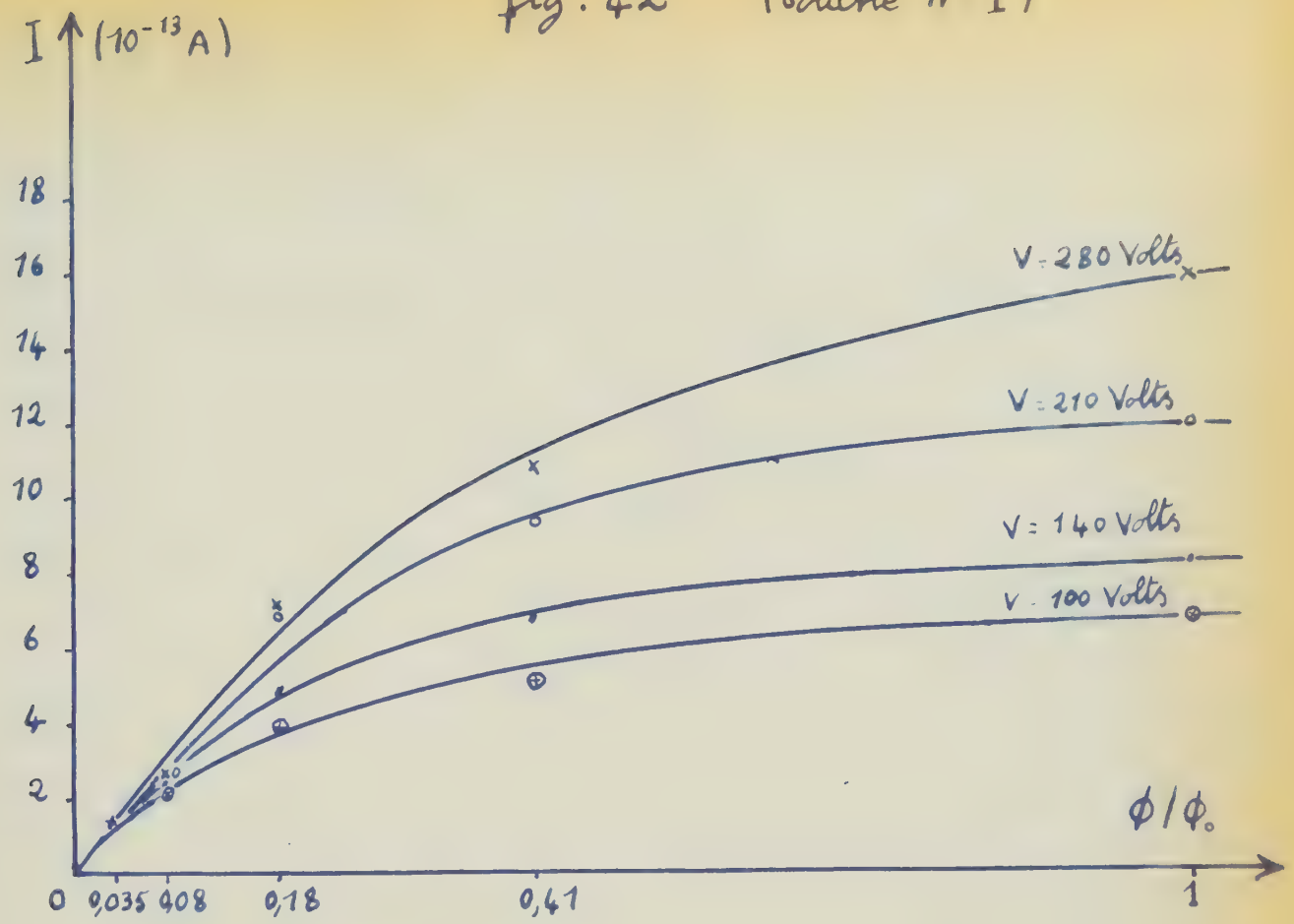

I (A)
5
10^{-13}
5
10^{-14}
(I)
$n_2 = 0,27$
$n_1 = 0,7$
(III)
(IV)
$n_2 = 0,53$
$n_2 = 0,65$
$n_1 = 1,1$
$n_1 = 1,15$
V = 70 Volts
ϕ_0
$0,035\,\phi_0$
$0,08\,\phi_0$
$0,18\,\phi_0$
$0,41\,\phi_0$
ϕ_0

fig. 41

fig. 42 (Couche N° I)



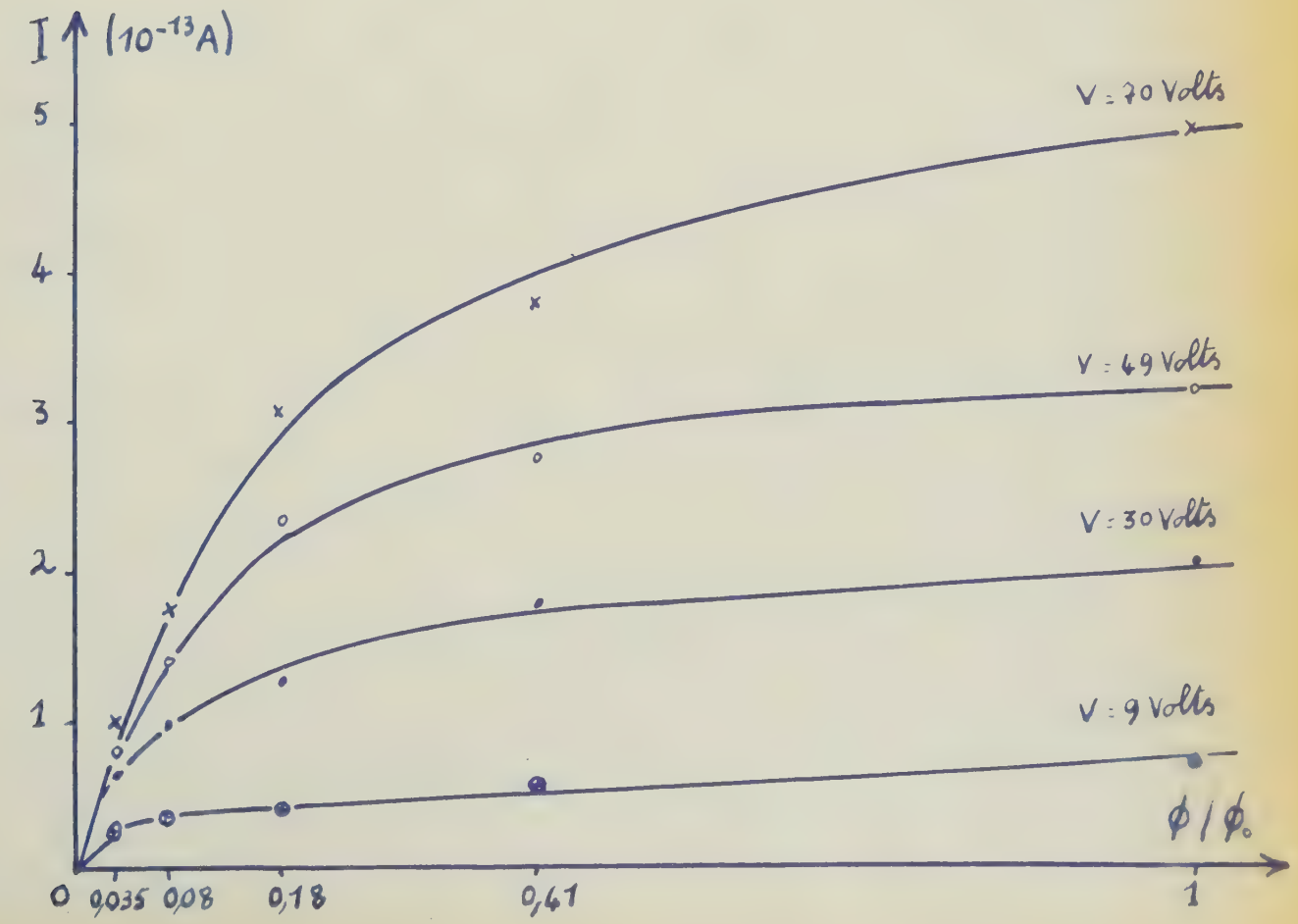


fig. 43

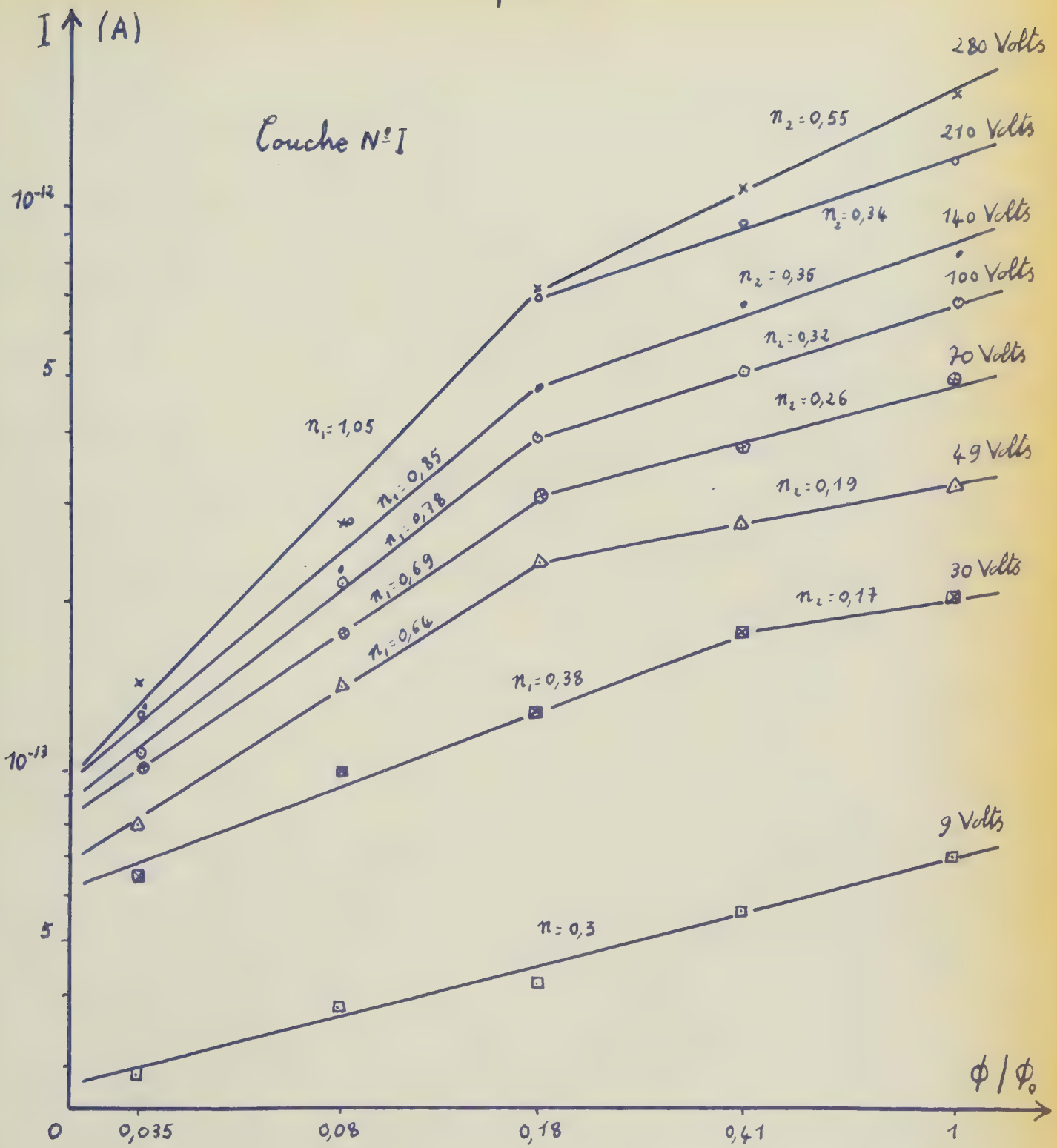
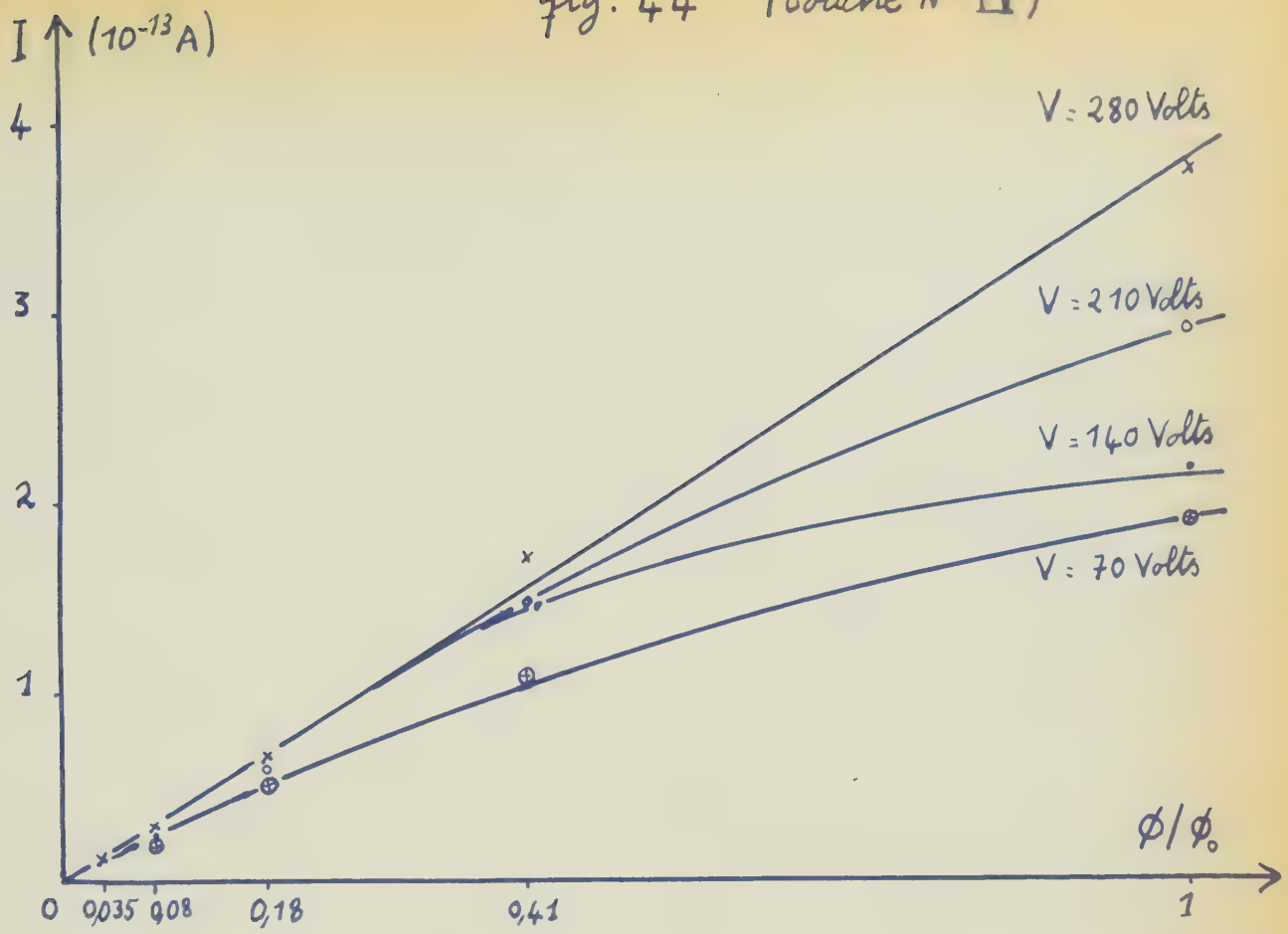

I (A)
Couche N° I
10⁻¹²
5
10⁻¹³
5
0
0,035
0,08
0,18
0,41
1
Φ / Φ₀
280 Volts
210 Volts
140 Volts
100 Volts
70 Volts
49 Volts
30 Volts
9 Volts
n₂ = 0,55
n₂ = 0,34
n₂ = 0,35
n₂ = 0,32
n₂ = 0,26
n₂ = 0,19
n₂ = 0,17
n₁ = 1,05
n₁ = 0,85
n₁ = 0,78
n₁ = 0,69
n₁ = 0,64
n₁ = 0,38
n = 0,3

fig. 44 (Couche N° IV)



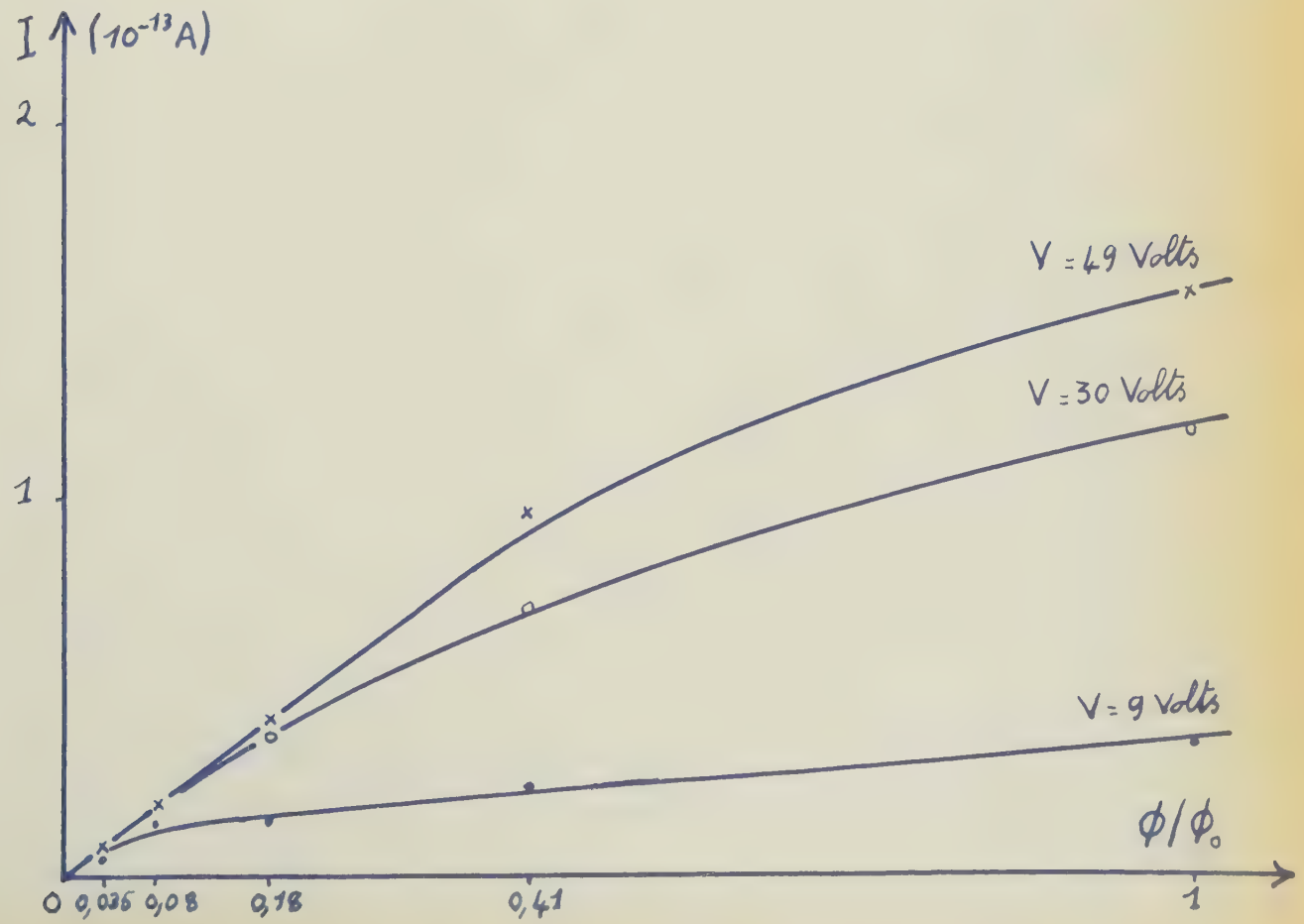


fig. 45

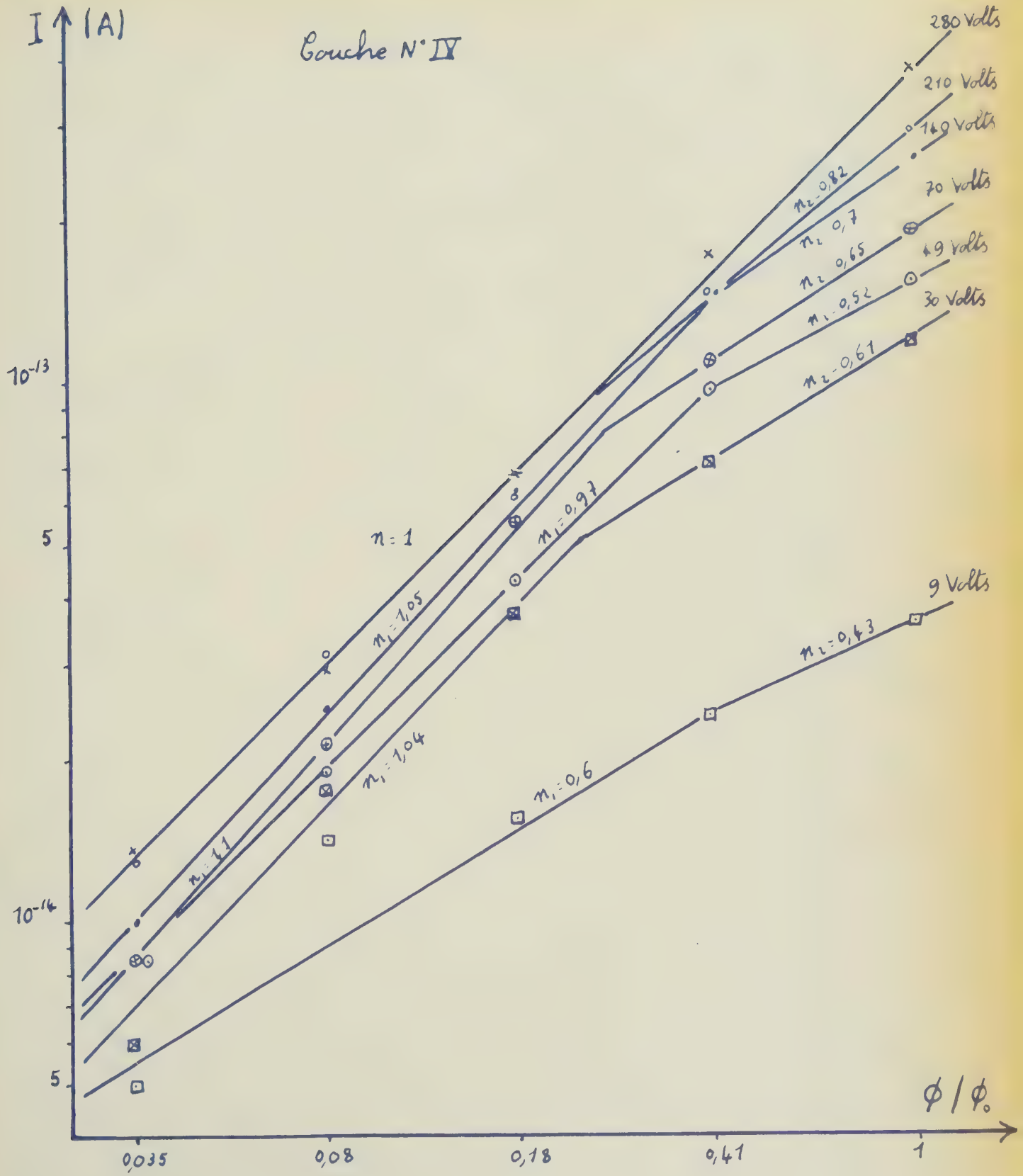
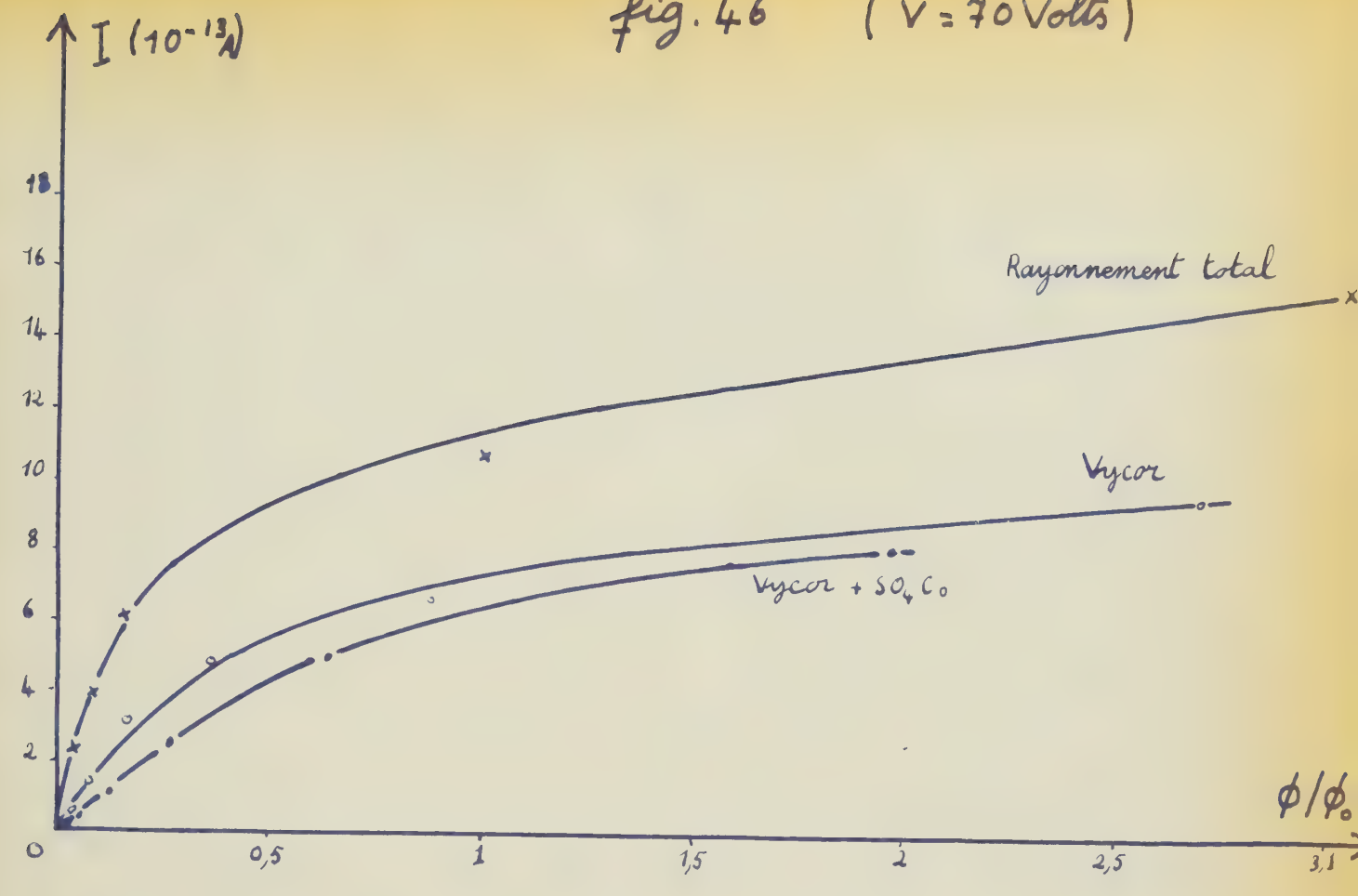

I (A)
Couche N° IV
280 Volts
210 Volts
140 Volts
70 Volts
49 Volts
30 Volts
9 Volts
n = 1
n₁ = 1,1
n₁ = 1,05
n₁ = 1,04
n₁ = 0,97
n₁ = 0,6
n₁ = 0,52
n₂ = 0,82
n₂ = 0,7
n₂ = 0,65
n₂ = 0,61
n₂ = 0,43
10⁻¹³
5
10⁻¹⁴
5
0,035
0,08
0,18
0,41
1
Φ / Φ₀

fig. 46 (V = 70 Volts)



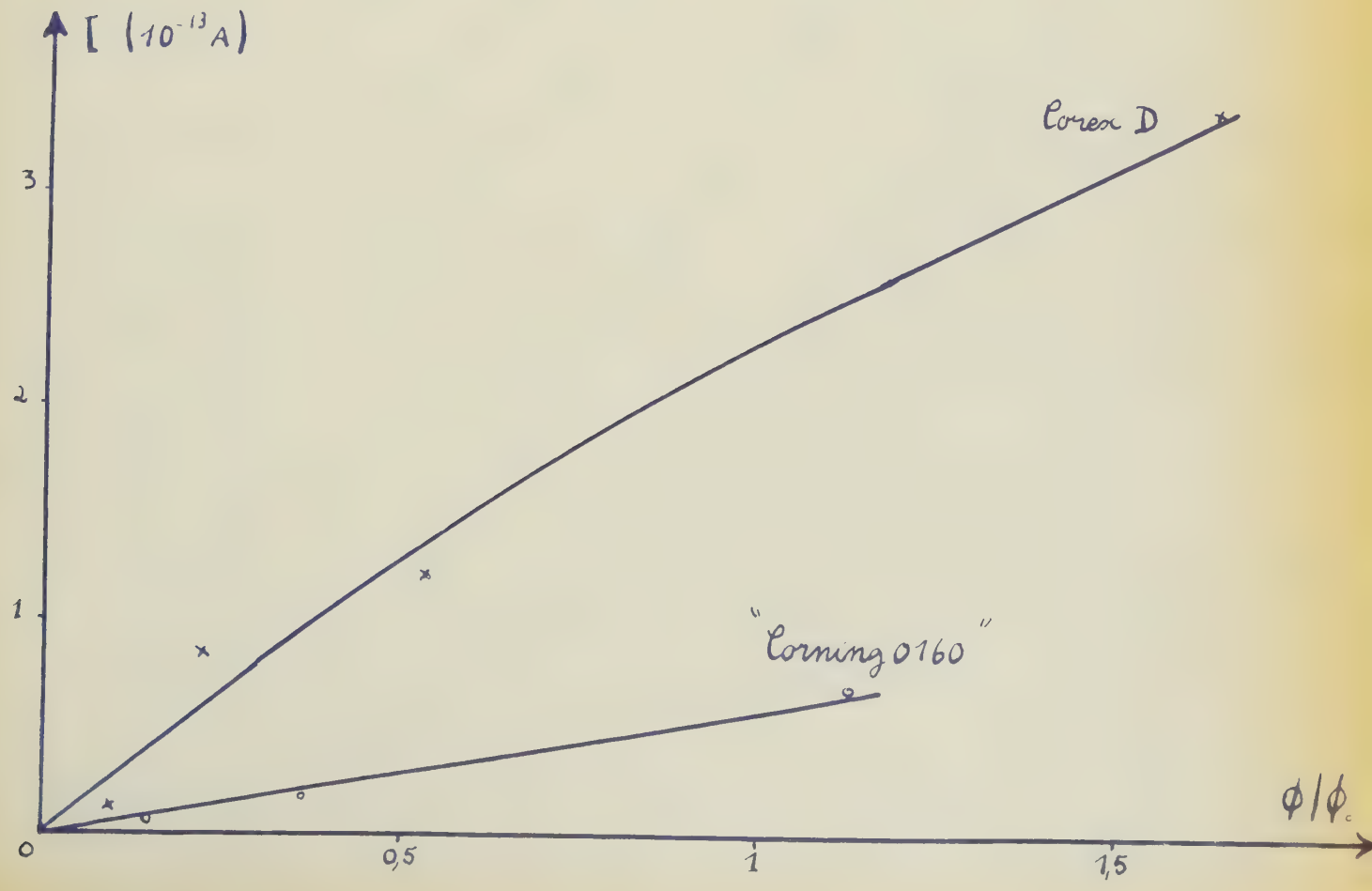


fig. 47

V = 70 Volts.

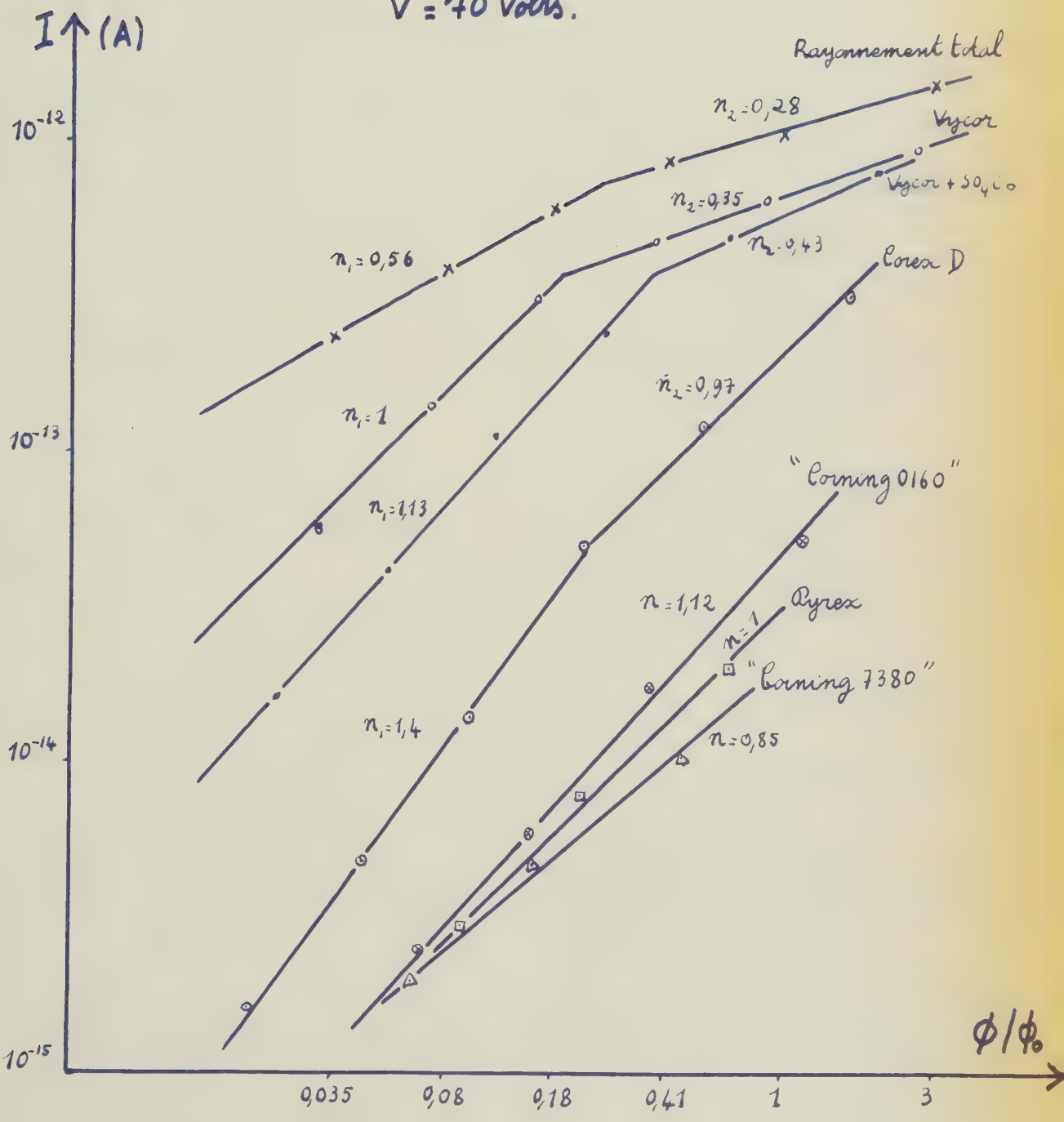


fig. 48

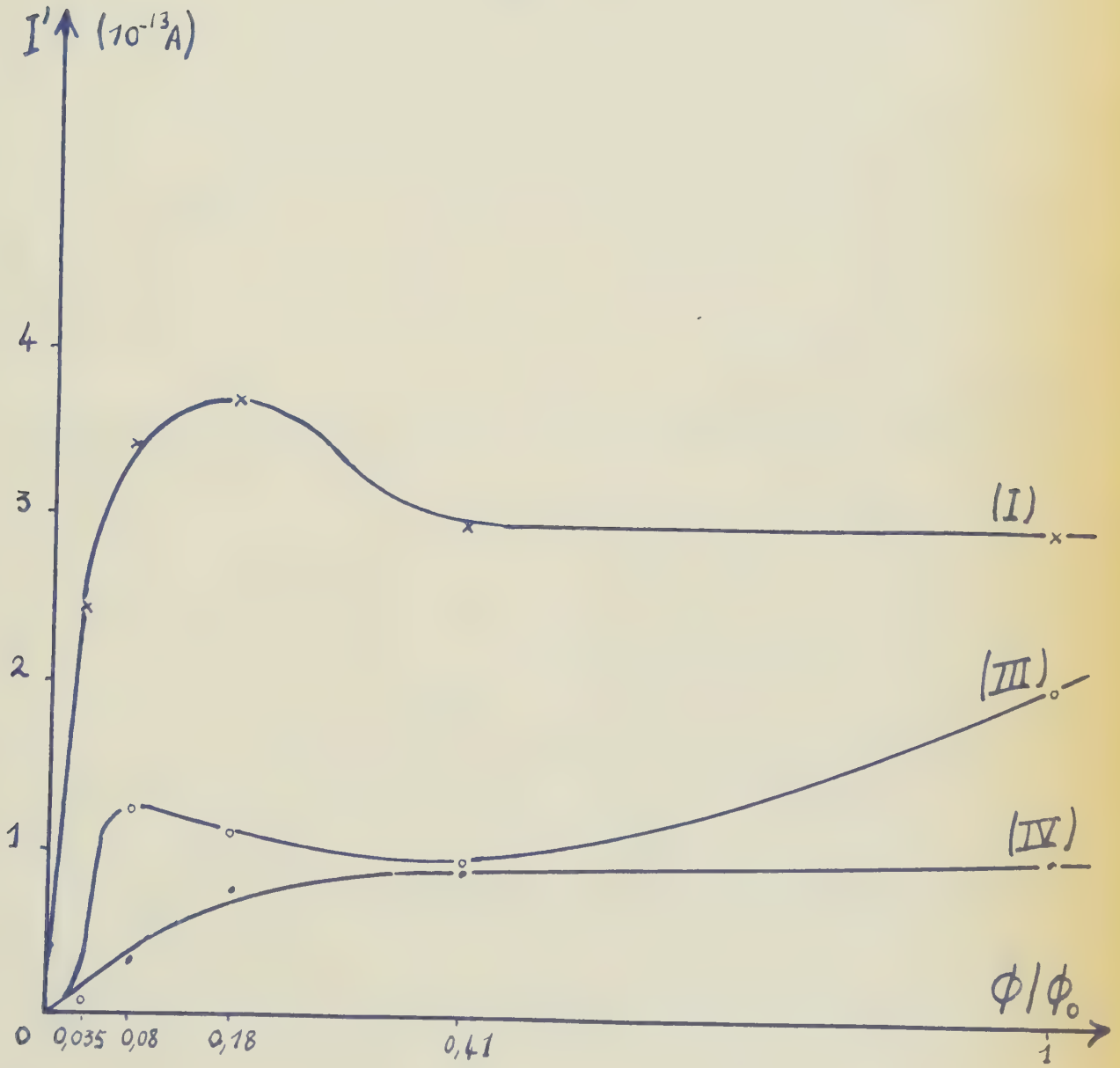
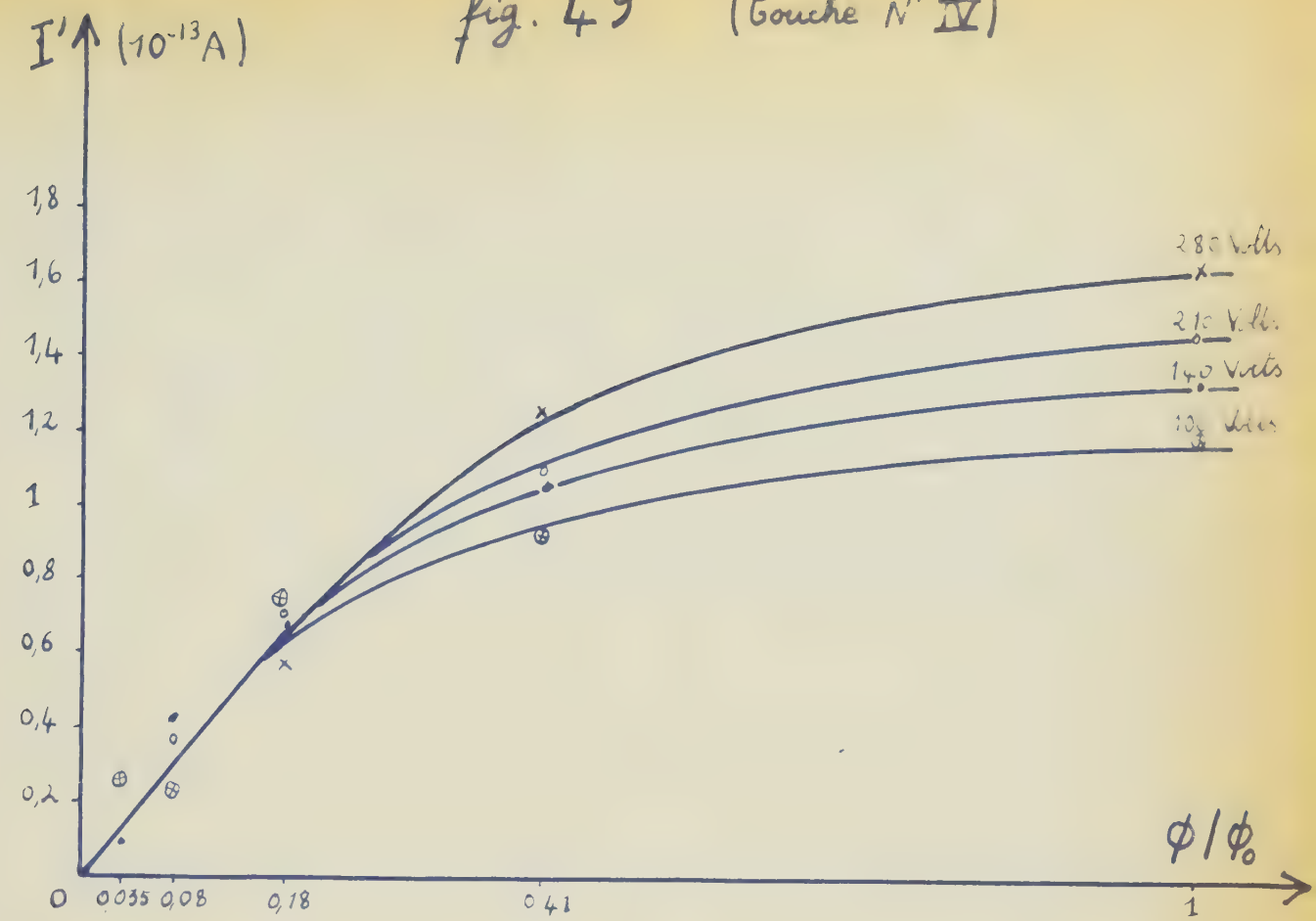


fig. 49 (Couche N° IV)



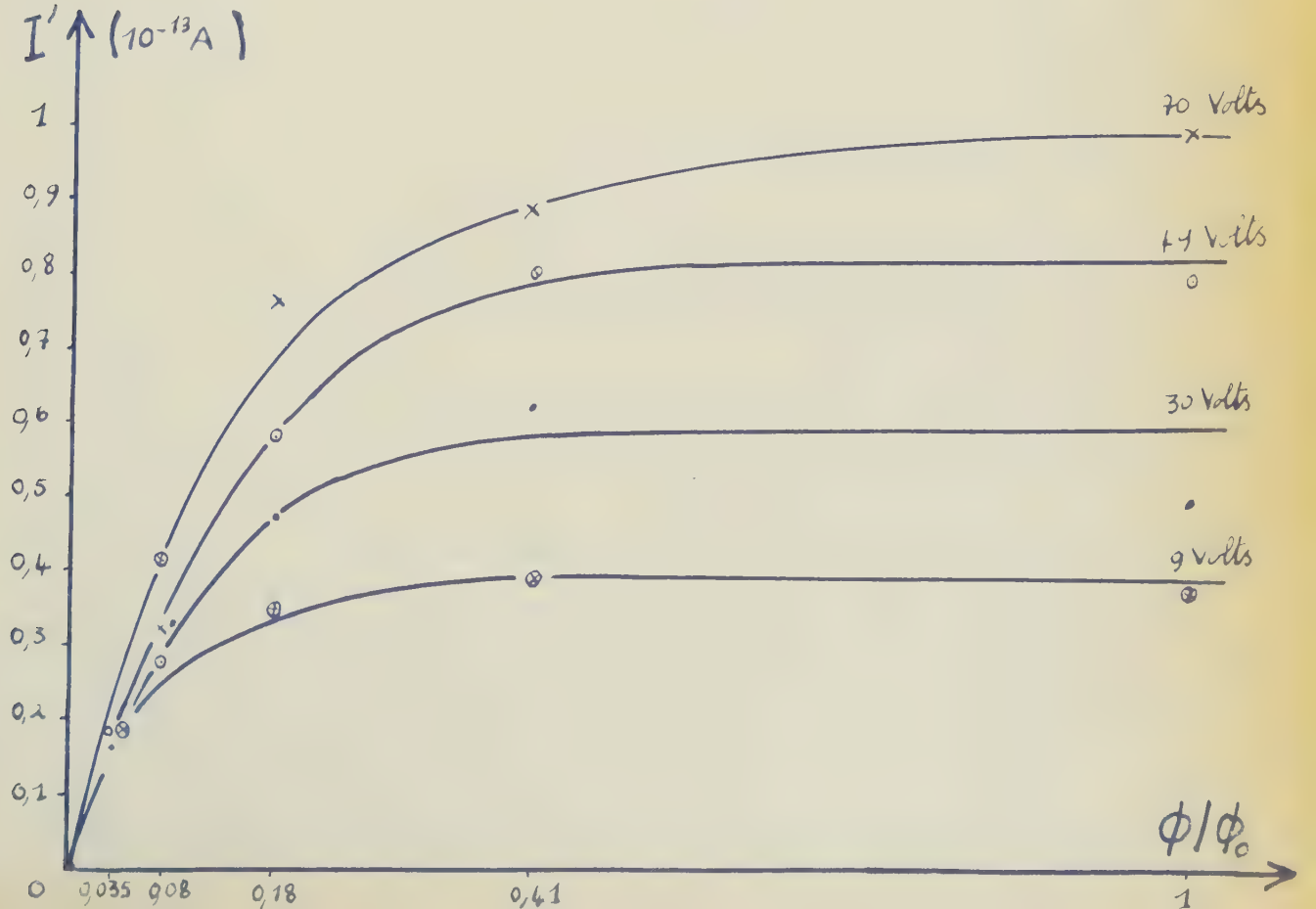
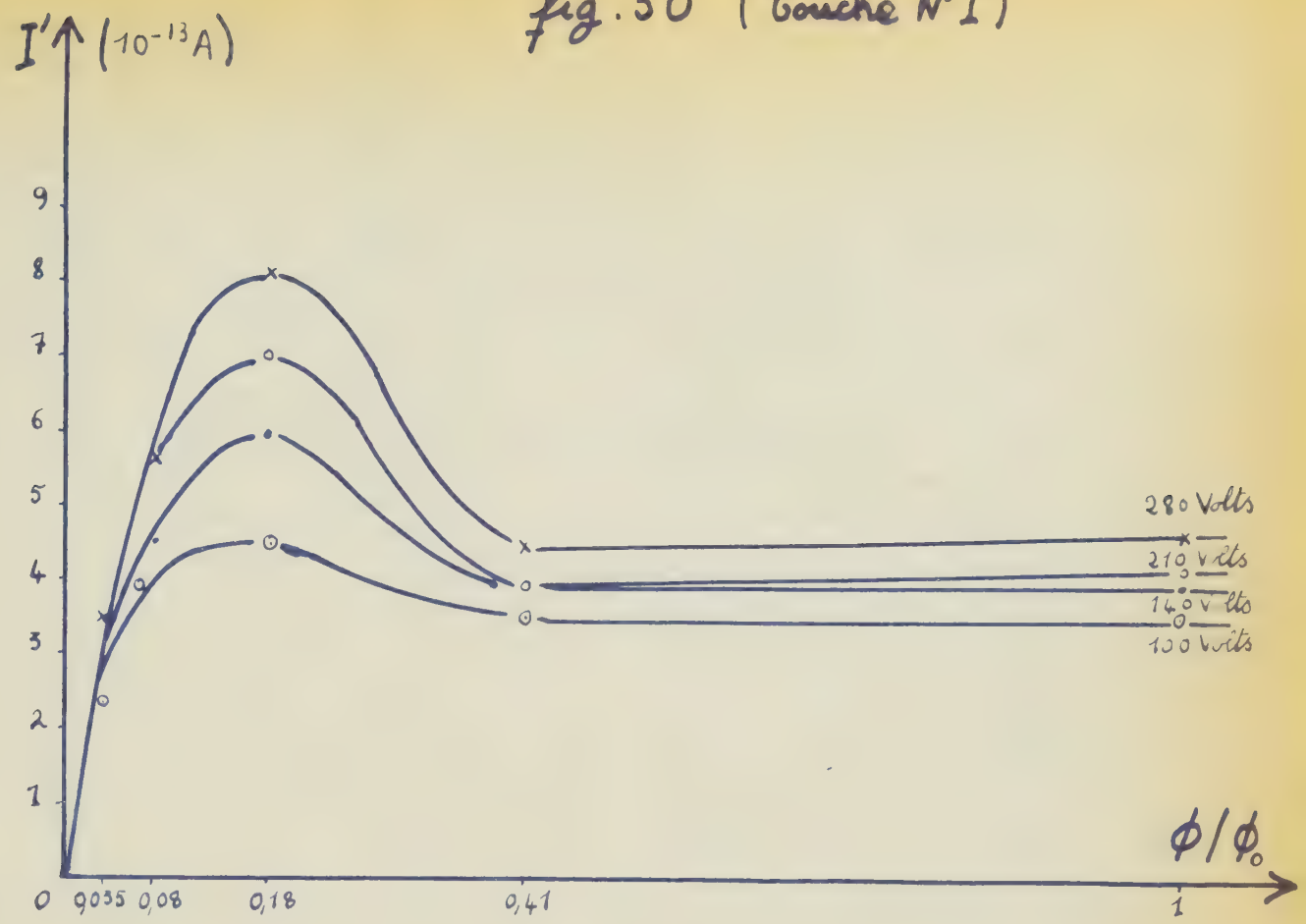
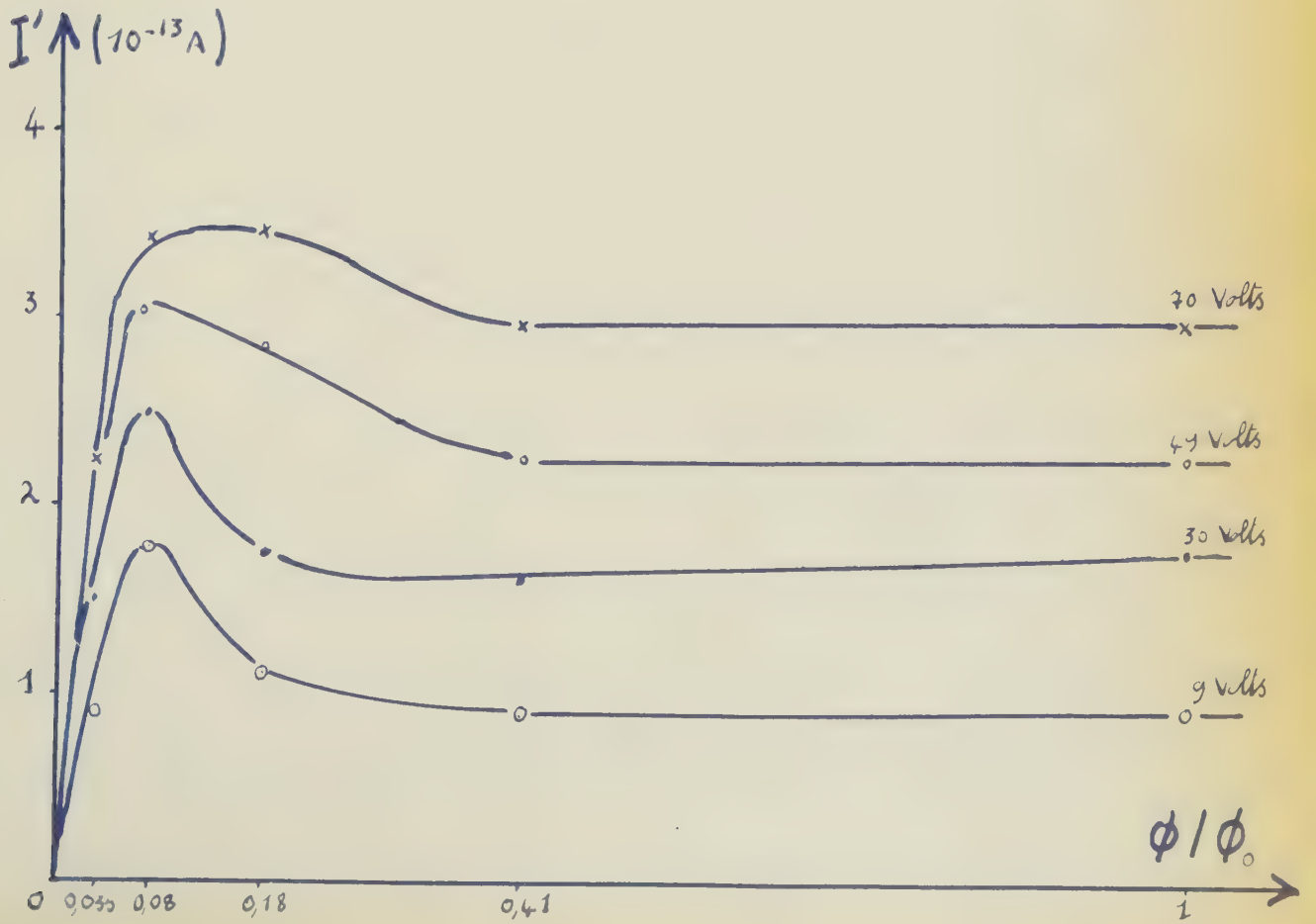


fig. 50 (Couche N°I)





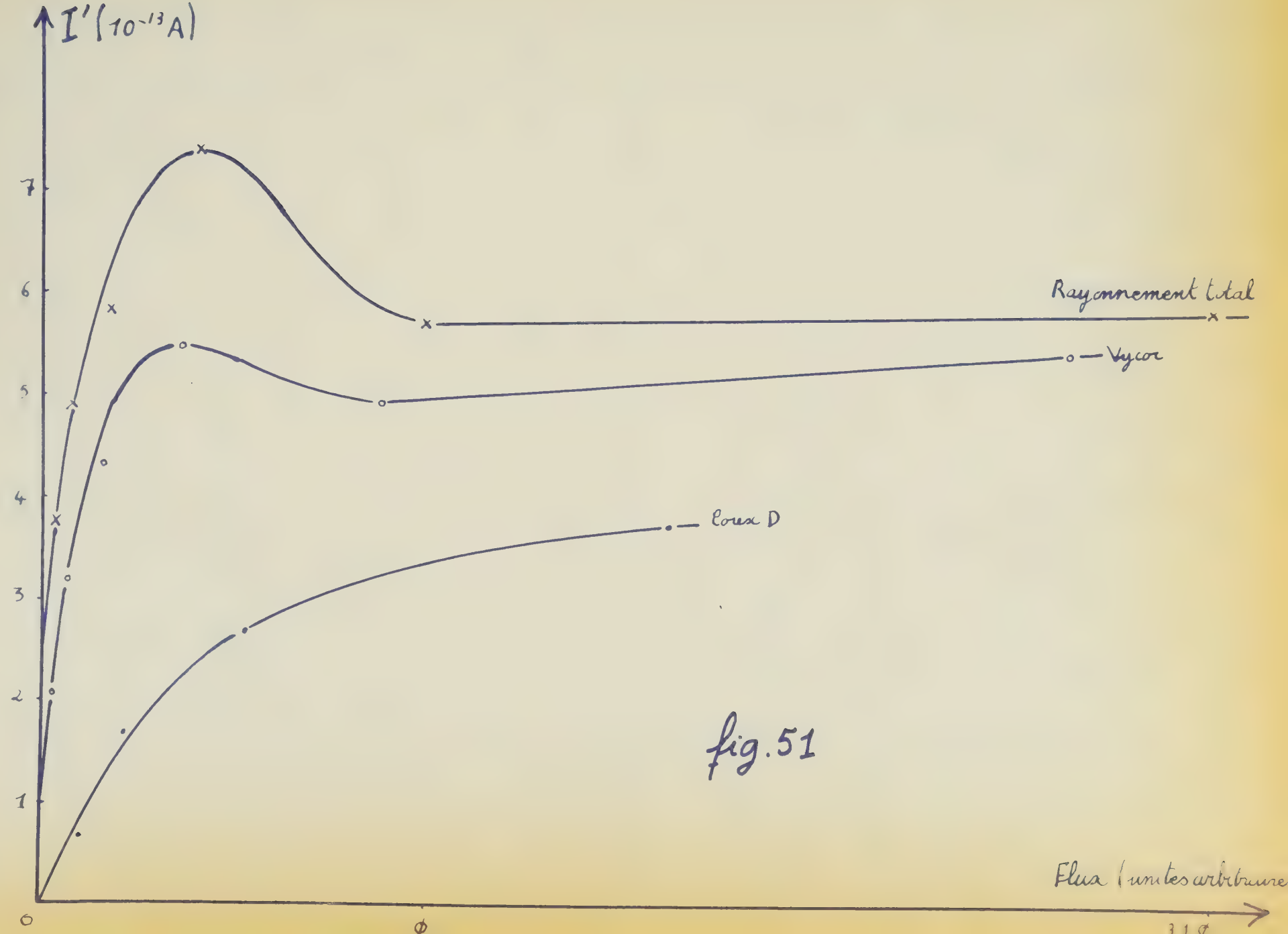
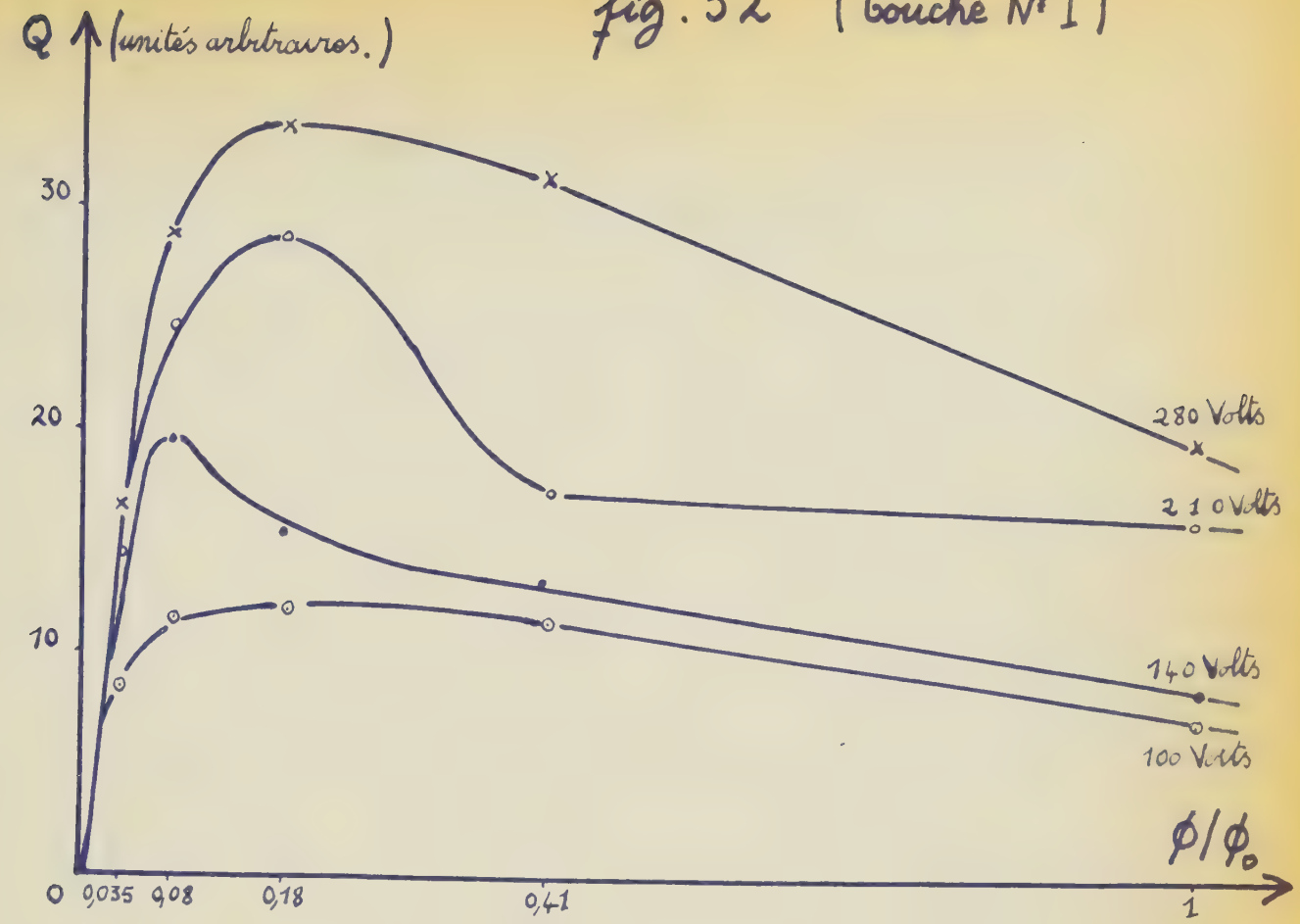
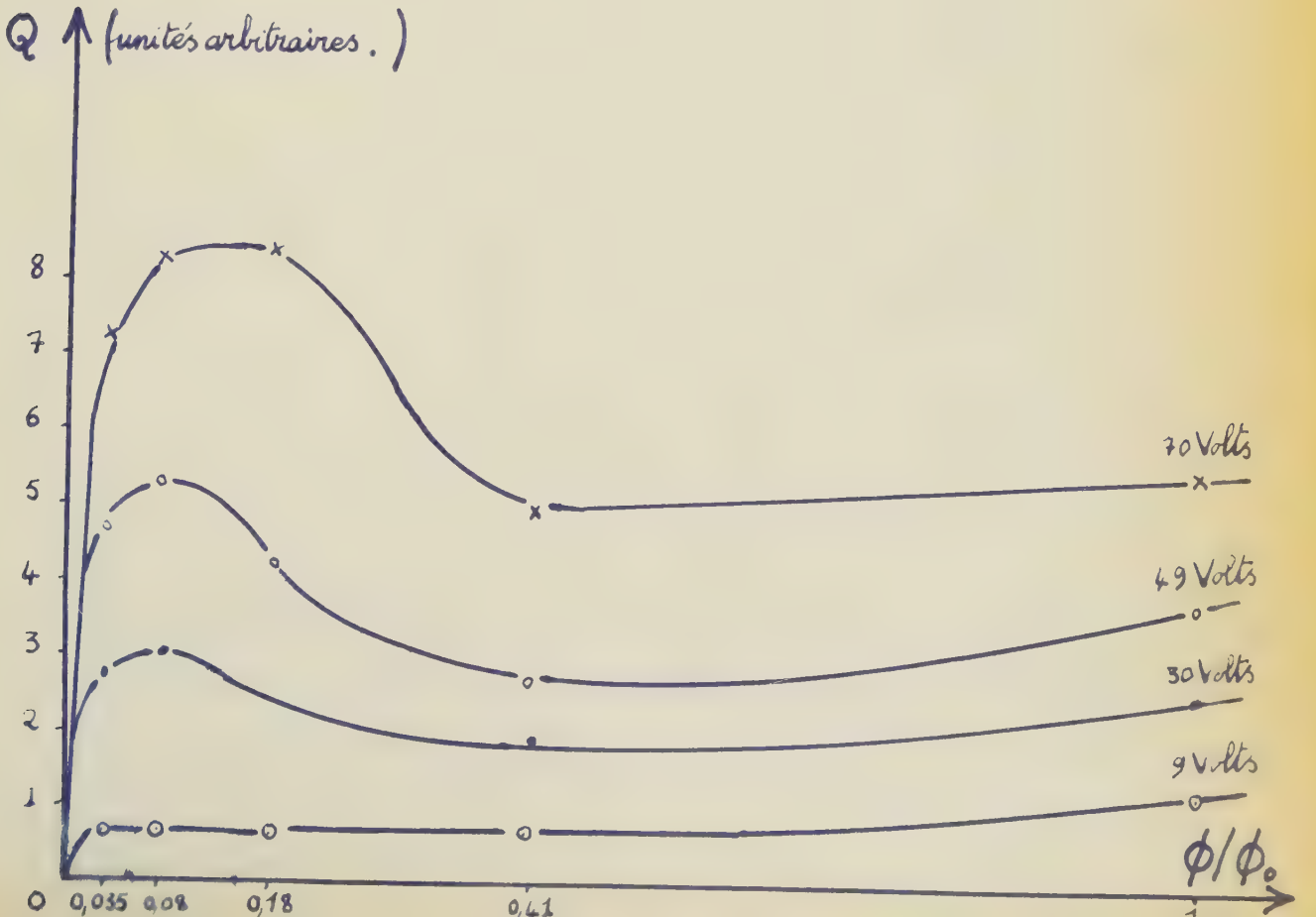

I' (10⁻¹³ A)
7
6
5
4
3
2
1
Rayonnement total
Vycor
Corex D
Flux (unités arbitraires)
0
Φ
3 1 Φ

fig. 51

fig. 52 (Couche N° I)





V - SENSIBILITE SPECTRALE DU PHOTOCOURANT ET DU COURANT DE POLARISATION

1°) - Avant sensibilisation

Les photocourants plus intenses, obtenus avec les dernières couches vierges, ont permis d'effectuer une étude spectrale du photocourant avant sensibilisation de l'échantillon. Ces mesures montrent que les radiations supérieures à 3000 Å n'excitent pas la photoconductibilité de l'échantillon. Ainsi, sur l'une de ces couches nous avons obtenu les résultats suivants (tableau VI).

TABLEAU VI

FILTRE	PHOTOCOURANT
"CORNING 7380"	0
VERRE PYREX	0
"CORNING 0 I60"	0
COREX D	$0{,}60 \cdot 10^{-15}$ A
VYCOR	$2{,}17 \cdot 10^{-13}$ A
RAYONNEMENT TOTAL DU BRULEUR	$8{,}45 \cdot 10^{-13}$ A

2°) - Après sensibilisation totale de cette couche, par irradiation avec le flux total du brûleur, les photocourants précédents sont devenus (tableau VII) :

TABLEAU VII

FILTRE	PHOTOCOURANT
"CORNING 7380"	$1,30 . 10^{-14}$ A
VERRE PYREX	$1,45 . 10^{-14}$ A
"CORNING 0 160"	$5,60 . 10^{-14}$ A
COREX D	$7,15 . 10^{-13}$ A
VYCOR	$21,00 . 10^{-13}$ A
RAYONNEMENT TOTAL DU BRULEUR	$24,00 . 10^{-13}$ A

D'autre part une couche précédente, en affaiblissant le flux du brûleur à l'aide d'une grille, avait donné les résultats suivants (tableau VIII) :

TABLEAU VIII

FILTRE GRILLE	PHOTOCOURANT
"CORNING 7380"	$2,00 . 10^{-15}$ A
VERRE PYREX	$3,00 . 10^{-15}$ A
"CORNING 0 160"	$6,00 . 10^{-15}$ A
COREX D	$5,35 . 10^{-14}$ A
VYCOR	$4,85 . 10^{-13}$ A
RAYONNEMENT TOTAL DU BRULEUR affaibli par la grille	$8,70 . 10^{-13}$ A

La comparaison des tableaux VI et VIII semble montrer que la sensibilisation a pour effet d'étendre le spectre de pho-

toconductibilité du côté des grandes longueurs d'onde jusqu'à 3650 Å, puisque dans les deux cas, les flux ont été choisis de manière que le photocourant ait la même valeur, sous excitation par le rayonnement total du brûleur.

A partir de la courbe de répartition spectrale énergétique du brûleur, de la courbe de transmission des filtres utilisés et des courbes $I = f(\phi, \Delta\lambda)$ il a été possible d'évaluer la sensibilité spectrale du photocourant pour cinq domaines spectraux rapportés à un même flux, et dont les centres de gravité représenteraient les longueurs d'onde λ portées sur la courbe $I = f(\lambda)$. Nous avons tracé cette courbe pour deux flux de référence différents (fig. 53).

Ces courbes montrent qu'entre 2650 et 3200 Å, le photocourant diminue rapidement (presque linéairement) quand la longueur d'onde croît et présente, au-delà de 3200 Å, une queue qui s'étend jusqu'à 3650 Å. Il semblerait que l'effet de la sensibilisation soit de déplacer la sensibilité spectrale du photocourant du côté des grandes longueurs d'onde et de faire apparaître une faible photoconductibilité jusqu'à 3650 Å.

SENSIBILITE SPECTRALE DU COURANT DE POLARISATION

La sensibilité spectrale du courant de polarisation est analogue à celle du photocourant : Les radiations les plus actives sont celles situées au-dessous de 3000 Å et en conséquence, ce sont les seules capables de détruire la polarisation.

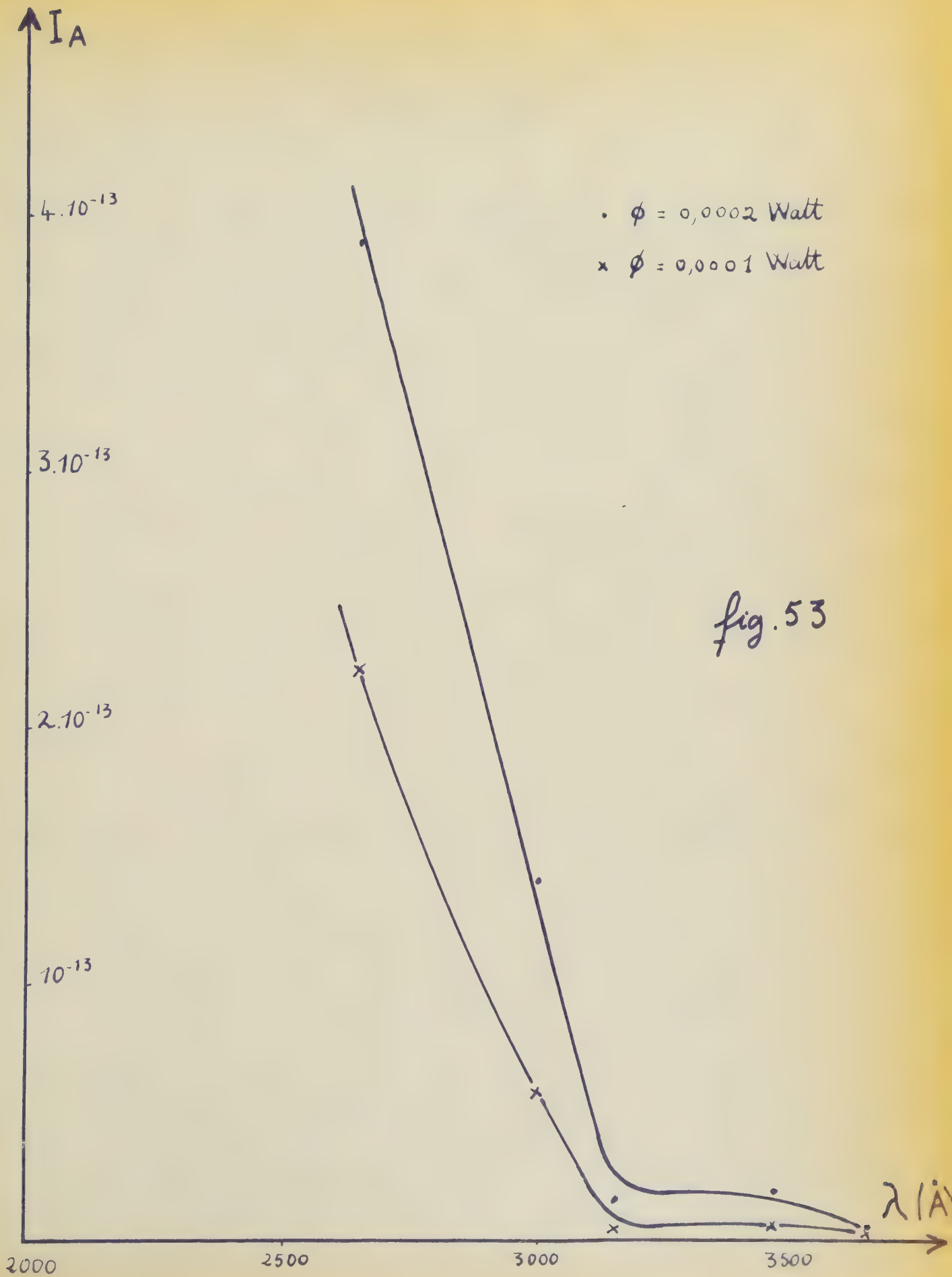

I_A
4.10^{-13}
3.10^{-13}
2.10^{-13}
10^{-13}
• ϕ = 0,0002 Watt
× ϕ = 0,0001 Watt
λ (Å)
2000
2500
3000
3500

fig. 53

VI - COURANT DE POLARISATION EN FONCTION DU PHOTOCOURANT

Si on porte sur un graphique les points représentant le courant de polarisation en fonction du photocourant correspondant, pour toutes les couches considérées, on constate que ces points se placent assez bien sur deux courbes I et II, de forme analogue, présentant chacune une saturation (fig. 54).

Pour une même couche on constate que pour des flux supérieurs à $\frac{18}{100}\phi_0$, les points $I' \simeq f(I)$ se placent sur la courbe (I) et à partir de $\frac{18}{100}\phi_0$ ils appartiennent à la courbe (II). Ainsi pour un même photocourant, suivant le flux excitateur, la polarisation passe brûtalement de $4 \cdot 10^{-13}$ A à $7 \cdot 10^{-13}$ A. Pour les photocourants faibles, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-13}$ A, les deux courbes (I) et (II) sont pratiquement confondues.

Pour certaines couches plus photoconductrices, (fig. 55) les points $I' \simeq f(I)$ se placent encore sur deux courbes (I') et (II') analogues aux précédentes, mais on constate que l'asymptote à la courbe (I') a une valeur supérieure à celle de la courbe (I). Il semblerait donc qu'en réalité la courbe (I) puisse se déplacer vers les grandes valeurs des courants de polarisation pour rejoindre la courbe (II). Ceci semble confirmé par le fait que, pour les couches les plus photoconductrices donnant sous 70 Volts et le flux total du brûleur des photocourants de l'ordre de $25 \cdot 10^{-13}$ A, le courant de polarisation est supérieur à $15 \cdot 10^{-13}$ A, c'est-à-dire que le point correspondant se place bien sur la courbe II et non pas sur la courbe I.

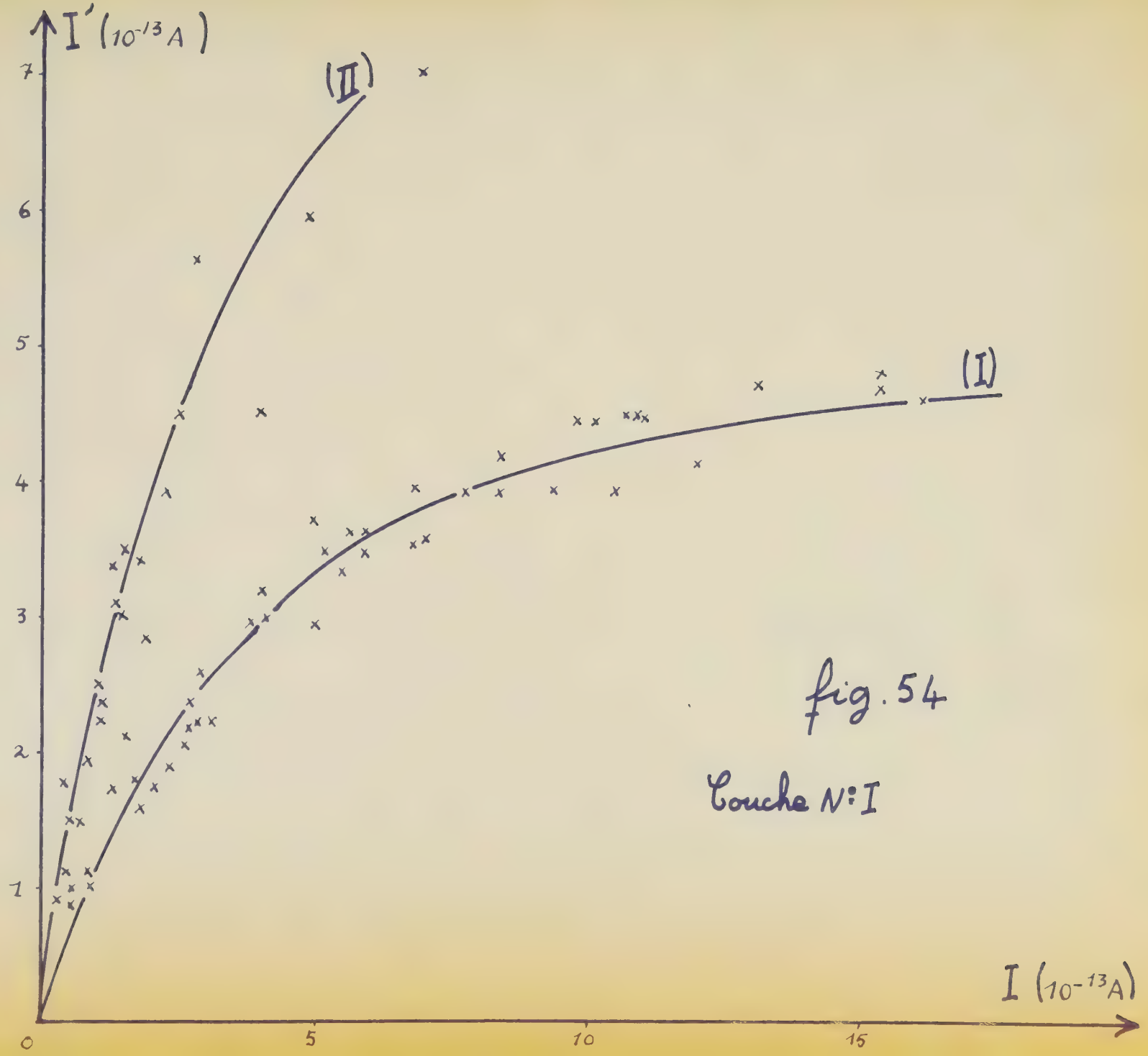


fig. 54

Couche N:I

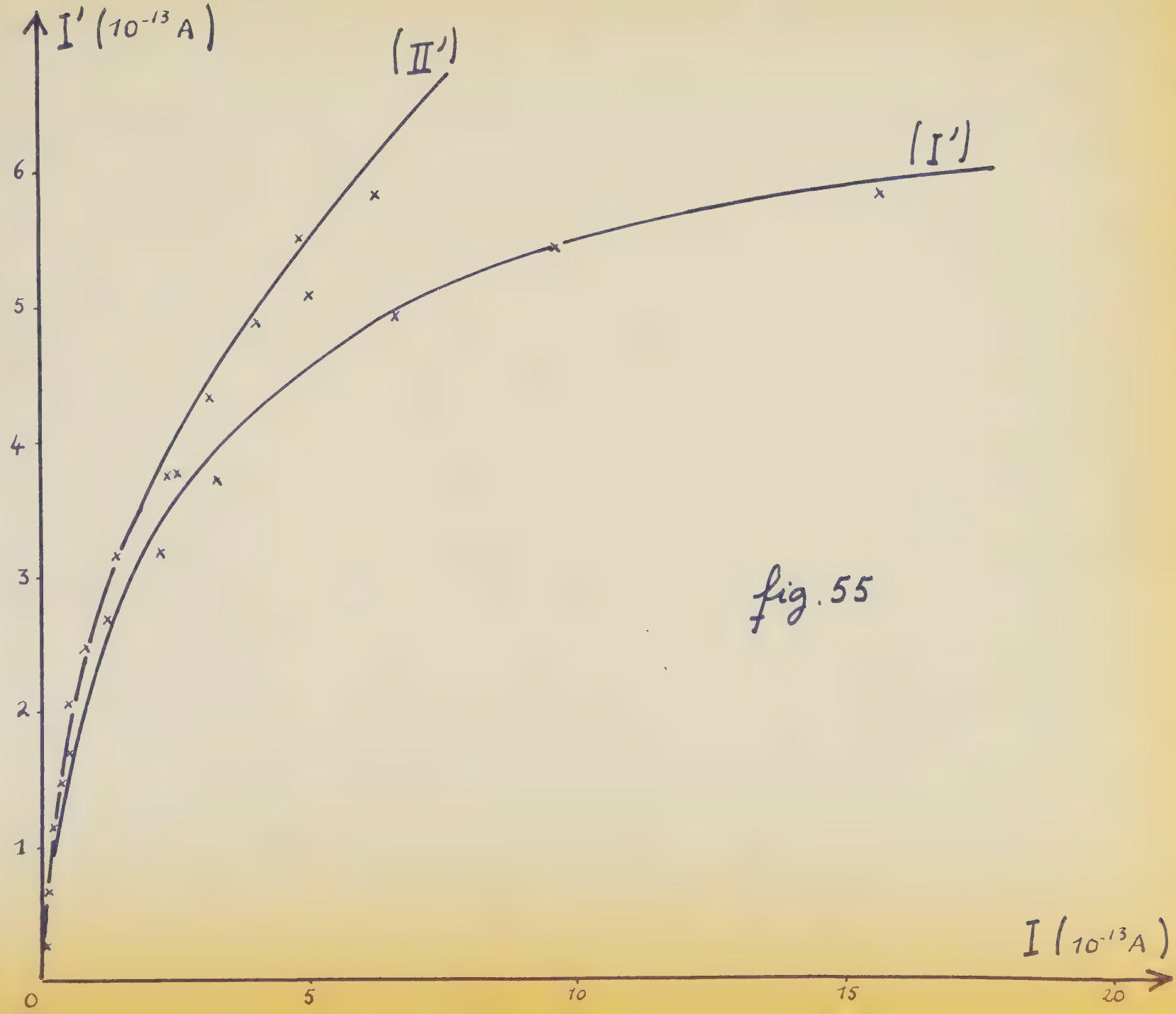


fig. 55

C O N C L U S I O N

- Si l'on effectue, pour une même tension appliquée, le rapport du photocourant au courant de polarisation correspondant : On constate que la valeur de ce rapport croît avec le flux et qu'elle est d'autant plus élevée que la tension appliquée est elle-même plus grande. Pour réduire au minimum l'influence de la polarisation sur la valeur du photocourant I, il semble donc que l'on ait intérêt à utiliser des tensions élevées et des flux intenses.

Le phénomène de polarisation ne peut donc, à lui seul, expliquer la saturation des caractéristiques $I = f(V)$ (fig. 23 - 24 - 26 - 27 - 29 - 30) qui se manifeste aux tensions élevées. Puisque l'influence relative de la polarisation diminue quand le flux croît, il n'est pas possible d'interpréter la diminution de la pente des courbes $\text{Log } I = f(\text{Log } \phi)$ pour les flux supérieurs à $\frac{I8}{I00} \phi_o$ (fig. 43). Elle expliquerait par contre la diminution des exposants n_1 et n_2 avec la tension.

- Comme on vient de le voir, la polarisation ne peut interpréter à elle seule, tous les résultats obtenus précédemment En effet, lorsqu'on étudie différentes couches, le principal facteur variant de l'une à l'autre est l'état de surface et par suite le contact "grille - phosphor".

L'étude précédente montre que, pour les couches très peu photoconductrices, tout se passe comme si le courant traversant ce contact ne pouvait dépasser une valeur limite. On cons-

tate en effet sur toutes les courbes I = f(V) correspondantes, un effet de saturation très marqué (fig. 23 - 24, courbes III - IV - V - VI). De plus, dans le cas de photocourants primaires (hypothèse admise dans cette étude : cf. chapitre III), la distance parcourue par les électrons augmente avec le champ appliqué donc, dans le cas idéal où il n'existe pas de barrières, on devrait observer des temps d'établissement du photocourant I qui augmentent avec la tension. Or, pour des couches peu photoconductrices (V), si on compare les temps d'établissement du photocourant à la courbe I = f(V) correspondante (fig. 24, courbe V), on voit que dans la partie de la courbe qui croît rapidement avec la tension, le temps d'établissement augmente avec cette dernière (Tableau IX), puis devient constant dans la région de saturation. Dans le cas d'une couche très peu photoconductrice (VI) pour laquelle la saturation de la courbe I = f(V) apparaît pratiquement à 30 Volts (fig. 24 - courbe VI), on constate au contraire, une diminution du temps d'établissement quand la tension appliquée croît de 9 à 70 Volts, puis il reste constant entre 70 et 280 Volts.

COUCHE N°	V Volts	9	30	49	70	I00	I40	2I0	280
V	t sec.	30	55	60	90	I05	I20	I20	I20
VI	t sec.	75	45		30		30	30	30

TABLEAU IX

Bien entendu, en plus du contact "grille-phosphor", interviennent les barrières inter-grains dont l'effet serait d'accroître le temps d'établissement du photocourant, lorsque la tension est faible et le flux peu intense. Si le contact grille phosphor est bon, l'influence de ces barrières de potentiel deviendrait prépondérante et l'on devrait s'attendre à une augmentation du temps d'établissement du courant quand le flux diminue, à tension constante, ou à flux constant quand la tension décroît. Ces deux hypothèses sont effectivement vérifiées à la fois sur les couches peu photoconductrices sauf pour les flux très faibles et sur les couches très photoconductrices sauf aux flux les plus intenses.

Dans le cas des couches les plus photoconductrices irradiées par des flux intenses, le temps d'établissement est toujours de 5 à 10 secondes et il est pratiquement indépendant de la tension. Il semblerait donc qu'il existe ici un phénomène limitant la durée d'établissement du photocourant et par suite réduisant la valeur de ce dernier. Ceci paraît être en relation avec le fait que, dans les expériences réalisées en faisant varier le flux incident mais en maintenant la même composition spectrale du rayonnement excitateur, on observe une limitation analogue de la quantité d'électricité qui s'écoule pendant la période d'établissement du photocourant. Etant donné que l'excitation se produit dans une couche très mince du phosphor, il peut s'agir d'un effet de charge d'espace.

CHAPITRE V

COLORATION

I - PHENOMENE

On constate qu'en irradiant sous vide, par le flux total du brûleur H P K, une couche vierge de fluorogermanate de magnésium sans manganèse, la couleur de la couche se modifie. Primitivement blanche, elle présente au bout d'une vingtaine d'heures d'irradiation, une coloration brunâtre.

La formation de centres colorés a été étudiée par de nombreux auteurs, notamment dans le cas des halogénures alcalins. Elle a été également observée sur quelques produits commerciaux, tels que les halophosphates de calcium (11), mais elle n'a pas été signalée jusqu'ici pour le fluorogermanate de magnésium.

On a enregistré les variations du facteur spectral de réflexion diffuse ; on voit ainsi qu'entre 6500 Å et 2200 Å, il est, pour la couche irradiée, inférieur à celui de la couche vierge. La diminution relative de ce facteur augmente régulièrement de 6500 à 3300 Å, ce qui explique la couleur brune prise par le produit, elle décroît ensuite et, pour les longueurs d'onde inférieures à 2500 Å, l'absorption supplémentaire due à l'irradiation n'est plus sélective (fig. 56).

Cette absorption supplémentaire croît avec la durée de l'irradiation. Sur la figure 57, nous avons tracé pour deux

longueurs d'onde 3500 et 2200 Å, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse en fonction du temps d'irradiation. On constate que le facteur de réflexion diminue de moins en moins rapidement quand la durée d'exposition croît et semble tendre vers une valeur limite, qui serait presque atteinte pour une cinquantaine d'heures d'irradiation.

Les différents essais qui ont été effectués ont montré que la coloration de l'échantillon n'apparaît que si la couche est irradiée sous vide, ou tout au moins si la pression d'air résiduelle est notablement inférieure à 10^{-1} mm de Hg. Le produit demeure blanc, si la pression est plus élevée. Les spectres de réflexion diffuse d'une couche vierge et de la même couche irradiée pendant 20 heures à la pression atmosphérique sont pratiquement identiques, sauf dans la région visible où il semble que le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche irradiée soit légèrement inférieur à celui de la couche vierge. Cette variation n'étant pas sélective, la couche ne change pas de couleur.

On doit noter enfin que l'échantillon n'est coloré qu'en surface.

II - SENSIBILITE SPECTRALE DE LA COLORATION

Nous avons recherché à l'aide de filtres, le domaine spectral responsable de cette coloration ; les résultats obtenus sont les suivants :

1°) - Les radiations supérieures à 3000 Å, isolées en

filtrant le rayonnement du brûleur avec le filtre "0I60", n'ont aucune action sur le facteur spectral de réflexion diffuse dans tout le domaine spectral étudié, et de ce fait ne produisent aucune coloration.

2°) - Les radiations supérieures à 2600 Å, isolées en filtrant le rayonnement de la lampe à l'aide du "COREX D", provoquent une faible diminution du facteur spectral de réflexion diffuse entre 2200 Å et 6000 Å et par suite une légère coloration.

La courbe donnant le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche ainsi colorée, en fonction de la longueur d'onde a même forme que celle d'une couche vierge irradiée avec la totalité du flux, mais la couche est beaucoup moins absorbante. Ainsi, au bout de 90 heures d'irradiation, la diminution du facteur spectral de réflexion diffuse est seulement la moitié de celle qu'aurait donnée une irradiation de durée I0 heures avec la totalité du flux.

3°) - Les radiations supérieures à 2200 Å, isolées en filtrant le rayonnement du brûleur avec le "VYCOR", provoquent au bout de 20 heures d'irradiation, une coloration importante. La diminution du facteur spectral de réflexion diffuse est voisine de celle que produit une exposition au flux total du brûleur H P K, de durée I0 heures.

En conclusion, on peut dire que seules les radiations de longueur d'onde inférieure à 3000 Å sont responsables de la coloration et que les radiations de beaucoup les plus actives

sont celles situées au dessous de 2600 Å.

IV - COLORATION SOUS PRESSION D'ARGON

Ces essais étaient effectués en faisant préalablement un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg dans l'enceinte à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon, et en introduisant ensuite de l'Argon.

- Premier essai : L'Argon étant introduit sous une pression de 50 cm de Hg, une irradiation de 20 heures par le flux total du brûleur, provoque une légère diminution du facteur spectral de réflexion diffuse de 2400 à 6000 Å : ce qui se traduit par une faible coloration. La variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse est de 10 % à 3300 Å.

- Deuxième essai : L'Argon étant introduit sous une pression de 5 cm de Hg, une irradiation de 20 heures par le flux total du brûleur, produit une diminution du facteur spectral de réflexion diffuse plus importante que dans le cas précédent, d'où une coloration plus intense. La variation relative du facteur spectral de réflexion diffuse à 3300 Å est alors de 20 %.

CONCLUSION :

Les expériences de coloration sous vide montrent que celle-ci se produit seulement si la pression partielle d'oxygène est très faible ; il semble que les résultats obtenus sous atmosphère d'Argon mettent en évidence une influence de la pression totale du gaz dans lequel se trouve l'échantillon.

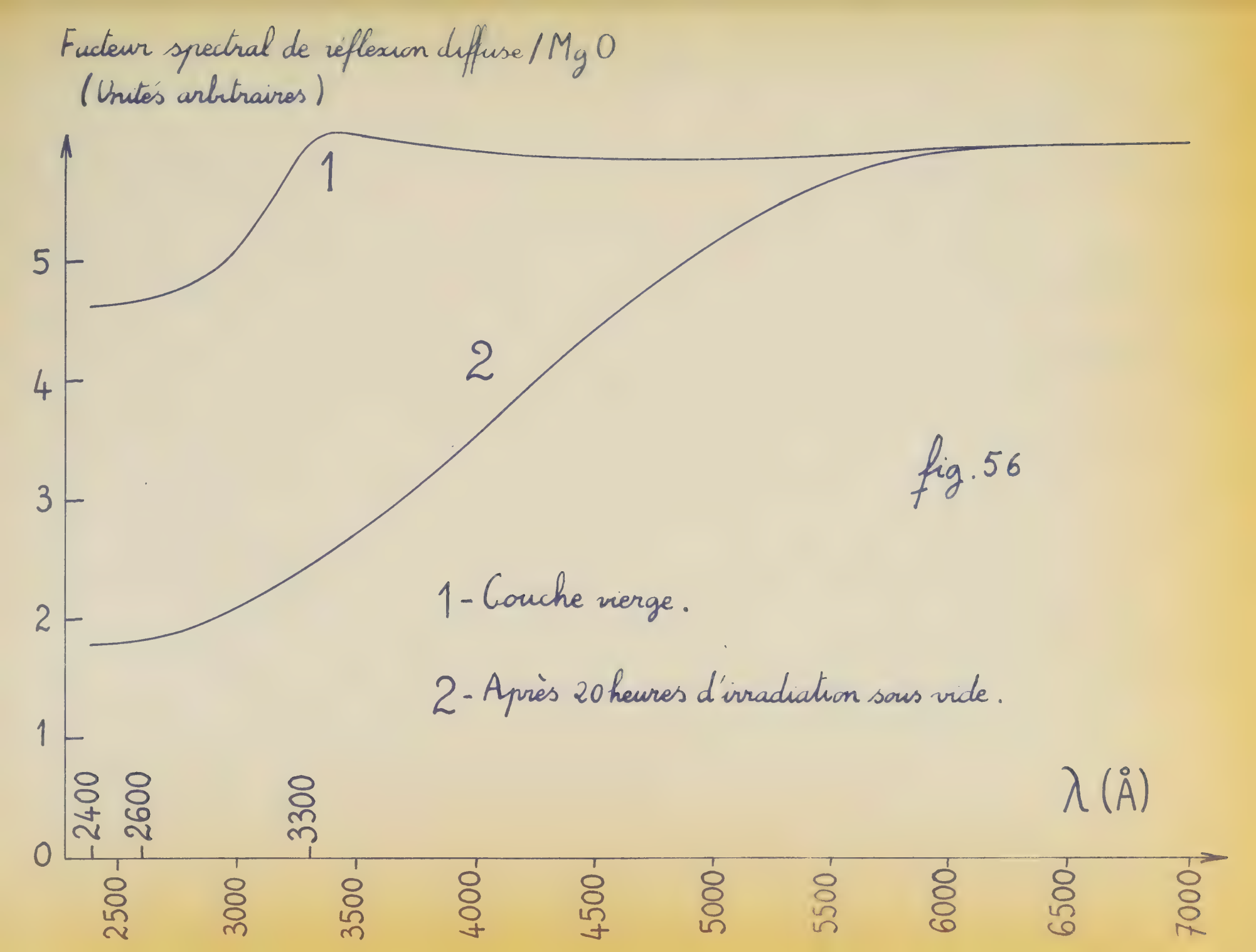


fig. 56

1 - Couche vierge.

2 - Après 20 heures d'irradiation sous vide.

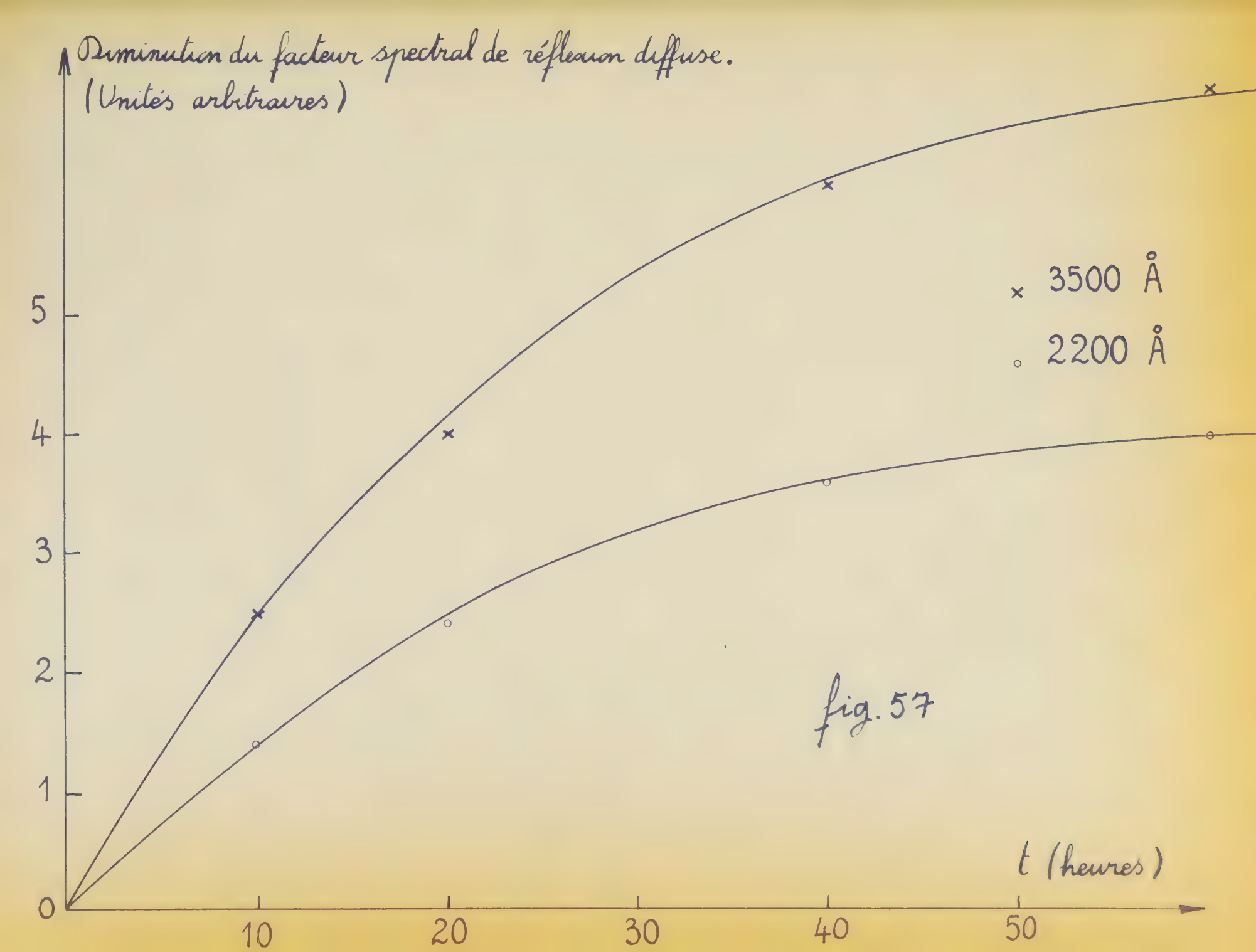

Diminution du facteur spectral de réflexion diffuse.
(Unités arbitraires)
× 3500 Å
○ 2200 Å
t (heures)
0
1
2
3
4
5
10
20
30
40
50

fig. 57

BLANCHIMENT

I - BLANCHIMENT OPTIQUE

1°) - PHENOMENE

Il est possible de blanchir une couche colorée en la soumettant dans l'air, au rayonnement total du brûleur. Au bout de quelques heures d'irradiation, la courbe représentant, entre 6500 et 2200 Å, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse, ne diffère pas sensiblement de celle que donne la même couche vierge, sauf dans le spectre visible où il semble que le facteur spectral de réflexion diffuse soit un peu plus faible et corresponde à une couche vierge irradiée pendant 20 heures à la pression atmosphérique (fig. 58).

Remarque : Dans tout ce qui suit, le terme "blanchiment" caractérisera une diminution d'absorption de la couche irradiée, pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 2200 Å et 6500 Å.

Il est possible de répéter plusieurs fois sur la même couche, les opérations de coloration et de blanchiment optique; les phénomènes sont pratiquement réversibles.

2°) - SENSIBILITE SPECTRALE

Nous avons recherché à l'aide de filtres, le domaine spectral responsable du blanchiment.

- On a pris soin dans les expériences de maintenir constant et égal à 20 heures le temps d'irradiation, le brûleur

étant toujours placé à 32 cm de la couche.

- d'effectuer différentes mesures sur une même couche. Après chaque blanchiment partiel, la couche est à nouveau colorée par le flux total du brûleur.

Dans le tableau X, nous avons porté pour quelques domaines spectraux, le rapport de la différence des facteurs spectraux de réflexion diffuse de la couche partiellement blanchie et de la couche colorée, à la différence des mêmes facteurs pour la couche vierge et la couche colorée.

FILTRE	CUT OFF	FLUX (flux total) (0,0052) (W.)	2500Å	3000Å	3500Å	4000Å	4500Å	5000Å
COREX D	2600 Å	0,0040W	0,8I	0,90	0,92	0,90	0,88	0,89
CORNING 7380	3450 Å	0,0025W	0,2I	0,44	0,58	0,7I	0,82	0,89
WRATTEN 2 B	3900 Å	0,0020W	0,09	0,20	0,32	0,46	0,57	0,67
VERRE DE BAGNEAUX	4600 Å	0,00I0W	0	0,06	0,I0	0,I4	0,3I	0,42

TABLEAU X

CONCLUSION :

a) - Le blanchiment est presque total, lorsque la substance

est irradiée par l'ensemble des radiations supérieures à 2600 Å.

b) - Les radiations comprises entre 3450 Å et 4600 Å ont une action relativement importante dans le domaine spectral s'étendant au-dessus de 3000 Å, mais provoquent un blanchiment très faible pour les longueurs d'onde inférieures.

c) - Les radiations supérieures à 4600 Å ont seulement un effet appréciable au-dessus de 3500 Å, mais cet effet est toujours faible.

3°) - COLORATION DE LA SUBSTANCE APRES BLANCHIMENT PARTIEL

Il est possible de mettre en évidence une coloration assez importante sous l'action des radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, après un blanchiment partiel d'une couche colorée, produit par les radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å. Cet effet est plus faible lorsque la couche a été blanchie par des radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, il est beaucoup plus faible encore si la couche a été blanchie avec le flux total du brûleur, comme on l'a indiqué précédemment.

Bien qu'après blanchiment par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å, le facteur spectral de réflexion diffuse de la couche blanchie, coïncide pratiquement avec celui de la couche vierge dans tout le spectre, il semble que l'échantillon ne soit pas entièrement revenu à son état initial : Ce qui expliquerait qu'il soit possible de le colorer avec les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å. Dans ces

conditions, on conçoit que cette coloration devienne encore plus intense si l'on irradie par ces mêmes radiations, une couche partiellement blanchie par les radiations de longueur d'onde supérieure à 3450 Å.

Ce phénomène est à rapprocher des résultats obtenus en photoconductibilité (cf. chapitre II) ; résultats selon lesquels la sensibilisation d'une couche, désensibilisée par les radiations de longueur d'onde supérieure à 2600 Å est plus rapide que celle de la même couche désensibilisée par le flux total du brûleur.

II - BLANCHIMENT THERMIQUE

Un autre procédé de blanchiment consiste à chauffer progressivement une couche colorée, dans l'air à la pression atmosphérique de 200 à 500° C ; l'opération dure environ une heure. Après ce traitement, la courbe représentant entre 6500 et 2200 Å, la variation du facteur spectral de réflexion diffuse ne diffère pas sensiblement de la courbe primitive, fournie par la même couche vierge (fig. 58). Contrairement à ce que donne le blanchiment optique, on n'observe dans ce cas aucune diminution du facteur spectral de réflexion diffuse, dans le visible.

La couche ainsi blanchie peut être colorée de la même façon qu'une couche vierge, et blanchie à nouveau, soit optiquement, soit thermiquement.

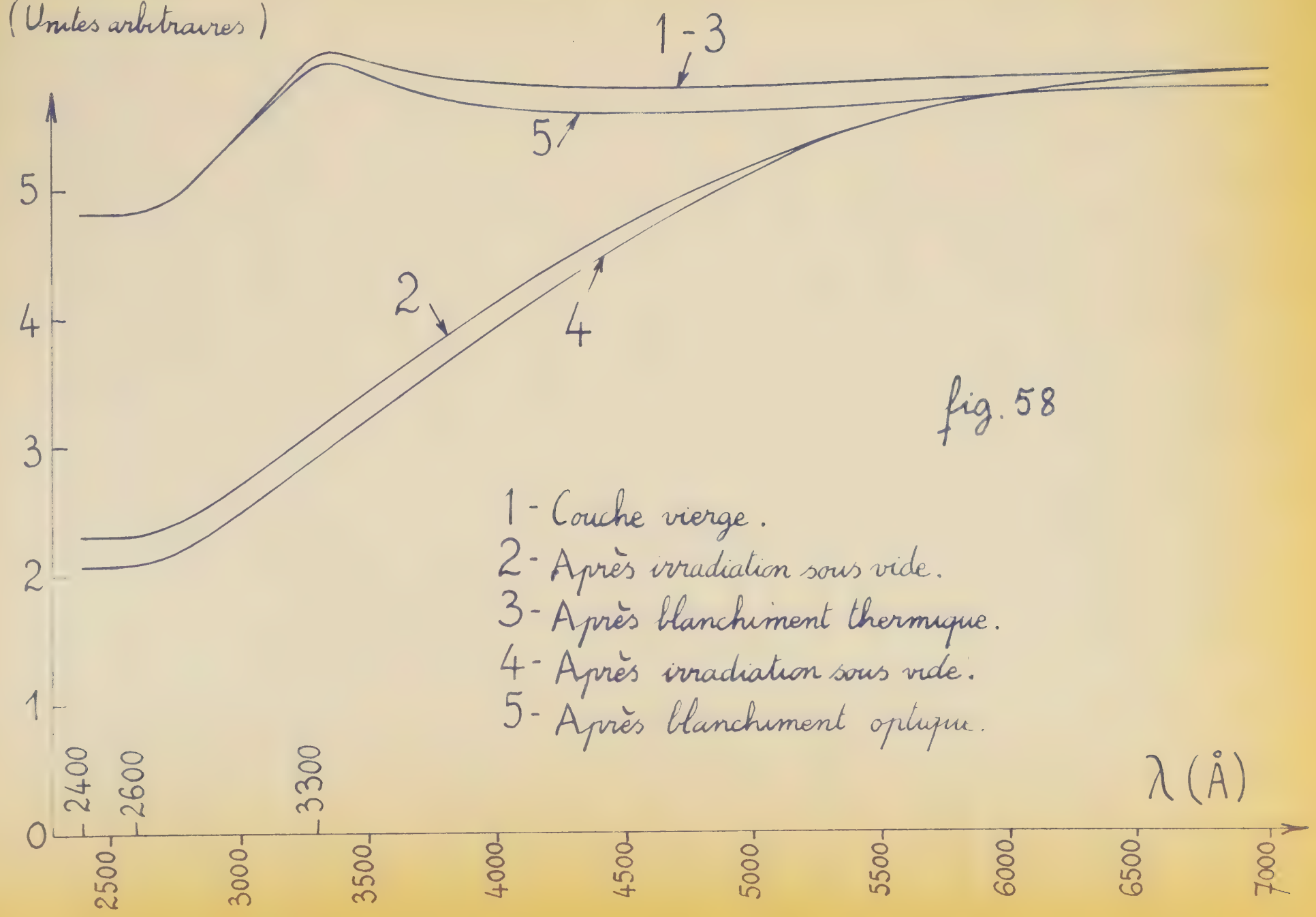


fig. 58

1 - Couche vierge.
2 - Après irradiation sous vide.
3 - Après blanchiment thermique.
4 - Après irradiation sous vide.
5 - Après blanchiment optique.

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES PHENOMENES

Les résultats indiqués précédemment nous conduisent à admettre que les phénomènes de sensibilisation et de coloration sont dûs à une perte d'oxygène sous l'action de l'irradiation, puisque c'est le seul élément commun au fluorogermanate et à l'air. Inversement, la désensibilisation et le blanchiment optique seraient dûs à une fixation d'oxygène.

L'oxygène qui interviendrait dans le phénomène ne serait pas simplement adsorbé à l'inter-face grille phosphor, car cela n'expliquerait pas la coloration de l'échantillon, ni la diminution corrélative de l'émission de luminescence que nous avons observéenous-mêmes, et, qui a été étudiée en détail par SOUILLAT (12).

Deux hypothèses se présentent alors :

1°) - L'oxygène considéré appartient au réseau de base, ou agit comme impureté, si la composition du produit n'est pas stoechiomètrique.

On connaît en effet le rôle joué par certains atomes d'oxygène fonctionnant comme impureté dans les cristaux de Zn O traités thermiquement, et mis en évidence par KAISER (13).

2°) - L'oxygène est adsorbé à la surface des grains.

Dans cette dernière hypothèse, il faut admettre que le produit vierge contient de l'oxygène chimiquement adsorbé,

l'échantillon étant neutre en volume. Une telle adsorption serait alors analogue à celle de l'oxygène sur l'oxyde de zinc ; dans ce dernier cas, TERENINE, PUTZEIKO et TAGANTZEV (14) supposent que la molécule O_2, qui possède une affinité électronique de leV environ, peut fixer un électron provenant des niveaux Zn superficiels. Dans ces conditions, chaque grain positif est entouré d'une charge négative.

PHENOMENES DE SENSIBILISATION ET DE COLORATION

Les résultats obtenus jusqu'à présent ne permettent pas d'éliminer l'une ou l'autre de ces hypothèses.

L'étude de la sensibilité spectrale du photocourant, avant et après sensibilisation, nous conduit à admettre que l'on a créé une série de niveaux dans la bande interdite, ces niveaux étant situés à environ 3,4 eV au-dessous du bas de la bande de conduction, puisque c'est la limite inférieure de l'énergie d'excitation du photocourant, ou bien que ces niveaux préexistants mais vides aient été peuplés par l'irradiation responsable de la sensibilisation.

Première hypothèse :

Nous considérerons dans ce qui suit les ions $O^=$ du réseau. L'irradiation du produit aurait alors pour effet de libérer les deux électrons de l'ion $O^=$; l'atome se trouvant lié beaucoup moins fortement que l'ion au réseau, il pourrait se produire une vacance d'oxygène si la pression du gaz qui surmonte l'échantillon est suffisamment faible.

Les deux électrons ainsi libérés pourraient être fixés par la vacance d'oxygène pour satisfaire aux liaisons, formant ainsi des centres F ou F', et suivant l'énergie de la radiation sensibilisatrice, ils se trouveraient à l'état fondamental ou à des niveaux plus élevés, ce qui pourrait expliquer la queue de photoconductibilité observée vers les grandes longueurs d'onde.

Si effectivement on suppose qu'il se forme des centres F et F' il faut admettre que, contrairement aux halogénures alcalins pour lesquels, comme le rapporte SEITZ (15), les centres F et F' se caractérisent par des bandes d'absorption étroites situées dans le domaine des radiations visibles, ces bandes sont ici très larges et peuvent produire une absorption importante dans l'U.V. Il paraît en effet très difficile d'attribuer l'absorption ultra-violette à des centres V (vacance de cation), d'autre part, étant donné qu'il s'agit d'un produit complexe, il n'est pas arbitraire de penser que l'on puisse avoir un élargissement de la bande d'absorption des centres F par rapport aux produits beaucoup plus simples tels que les halogénures alcalins.

Deuxième hypothèse :

L'oxygène est adsorbé à la surface des grains.

Dans ce cas, il faut admettre que l'irradiation libère un électron à l'intérieur du réseau du fluorogermanate. Ainsi est créé un trou qui se déplace jusqu'à la surface du grain et est fixé par l'oxygène adsorbé avec libération d'électrons. Cet

oxygène peut d'ailleurs se trouver aussi bien sous forme de molécule que d'atome ionisé.

L'effet de l'irradiation sera encore ici de remplir les niveaux permis de la bande interdite. On retrouve donc, le même effet de sensibilisation que dans l'hypothèse précédente.

Nous ne pouvons pour l'instant, attribuer à un défaut déterminé, les niveaux responsables du phénomène étudié, bien que l'extinction de la luminescence du produit puisse laisser supposer que les niveaux des centres luminogènes interviennent dans les mécanismes de la sensibilisation et de la coloration.

SENSIBILITES SPECTRALES DE LA SENSIBILISATION & DE LA COLORATION

Il paraît difficile, pour l'instant, à l'aide des résultats obtenus et quelle que soit l'hypothèse envisagée, d'expliquer la diffèrence des sensibilités spectrales de la sensibilisation et de la coloration. Seules des expériences prouvant l'existence réelle de la photodésorption de l'oxygène par des mesures de pression, permettraient peut-être d'interpréter cette différence.

Des expériences sont actuellement en cours pour tenter de mettre en évidence un dégagement d'oxygène et de rechercher l'influence éventuelle sur un tel phénomène, de la longueur d'onde des radiations sensibilisatrices.

PHOTOCONDUCTIBILITE D'UNE COUCHE VIERGE

Dans les deux hypothèses, on doit admettre que l'oxygène joue un rôle important dans la photoconductibilité de la couche vierge. En effet, que l'excitation ait lieu dans la bande fondamentale ou à partir de niveaux d'impureté proches de cette dernière, les trous créés par la libération d'électrons pourraient être fixés par les ions oxygène qui céderaient au moins un de leurs électrons, venant remplacer dans le cristal les électrons captés par l'anode, ce qui expliquerait que la polarisation étant très faible dans ce cas, le photocourant passe par un maximum beaucoup moins aigu que celui de la couche sensibilisée et que son temps d'établissement soit plus long.

DESENSIBILISATION ET BLANCHIMENT OPTIQUES

Le blanchiment et la désensibilisation optiques auraient pour effet de fixer les atomes ou les molécules d'oxygène sur ou à l'intérieur des grains. Il est possible qu'une irradiation dans l'air permette d'accroître la quantité d'oxygène que contenait le produit vierge, et qu'ainsi s'explique la réduction de la photoconductibilité observée après une irradiation du produit vierge, dans l'air.

On comprendrait alors que la photoconductibilité de la couche désensibilisée soit inférieure à celle de la couche vierge, mais identique à celle de cette dernière après une irradiation à la pression atmosphérique. Quant au spectre de réflexion diffuse de la couche blanchie, il doit, dans ces conditions,

coïncider avec celui de la couche vierge irradiée dans l'air, ainsi que nous l'avons montré précédemment.

La fixation d'oxygène "supplémentaire" pourra déplacer des atomes en position interstitielle, ce qui expliquerait que l'on puisse fixer davantage d'oxygène et par suite que l'on ne retrouve pas les propriétés de l'échantillon initial.

Une autre hypothèse consisterait à admettre que le produit vierge comporte des vacances et des défauts, ce qui, vu la complexité du produit, paraît évident ; l'effet de l'irradiation dans l'air serait alors de fixer de l'oxygène dans ces défauts et vacances.

DESENSIBILISATION ET BLANCHIMENT OPTIQUES PAR LES RADIATIONS DE LONGUEUR D'ONDE SUPERIEURE A 2600 Å

Le blanchiment et la désensibilisation incomplets auxquels elles conduisent pourraient être dûs à une fixation incomplète de l'oxygène et par suite tous les niveaux créés ne seraient pas détruits si l'on considère la première hypothèse, ou bien vidés, dans la deuxième.

BLANCHIMENT THERMIQUE

Dans l'hypothèse envisagée, le blanchiment thermique aurait pour effet, comme dans le cas précédent, de fixer l'oxygène qui se serait dégagé pendant l'irradiation sous vide.

Pour expliquer le fait que, par chauffage dans l'air, d'une couche qui a été préalablement blanchie optiquement et à

nouveau colorée, on retrouve les propriétés de la couche vierge, deux hypothèses peuvent être avancées :

1°) - Si, pendant le blanchiment optique, on admet que des atomes aient pu être déplacés, le blanchiment thermique provoquerait un réarrangement du réseau, ce qui expliquerait pourquoi le traitement thermique seul, permet de ramener à leur valeur initiale l'intensité de l'émission de luminescence (12) et le spectre de réflexion diffuse.

Des essais du même genre ne peuvent être effectués sur la photoconductibilité, car il n'est pas possible de chauffer la cellule de mesure.

2°) - Dans l'hypothèse de l'oxygène adsorbé, on peut penser qu'il existe un état d'équilibre différent entre l'oxygène adsorbé et l'oxygène extérieur, pour le produit vierge et pour le produit irradié. La chimisorption faisant intervenir l'ionisation des grains, il est possible que cette dernière soit différente, sous irradiation, de celle obtenue par chauffage. Dans ces conditions, le blanchiment thermique aurait pour effet de rétablir l'équilibre correspondant au produit vierge.

C O N C L U S I O N

Le fluorogermanate de magnésium sans manganèse est un matériau peu photoconducteur dont il est possible, par irradiation prolongée sous vide, d'augmenter notablement la photoconductibilité. L'irradiation a également pour effet d'accroître le facteur d'absorption du produit. Cette absorption supplémentaire étant sélective, l'échantillon irradié prend une couleur brunâtre. On observe enfin une diminution simultanée de l'émission de luminescence (cf. Thèse SOUILLAT). Les résultats obtenus ne permettent toutefois pas d'expliquer la différence apparente de sensibilité spectrale que nous avons observée entre la sensibilisation de la photoconductibilité et la coloration.

Le produit préalablement sensibilisé reprend, après irradiation à la pression atmosphérique, les propriétés du produit vierge irradié dans l'air, mais non celles du produit initial. Les sensibilités spectrales de la désensibilisation et du blanchiment optiques sont les mêmes.

Ces phénomènes ont été interprétés en admettant qu'un dégagement d'oxygène a lieu pendant l'irradiation sous vide et qu'il serait donc responsable de la sensibilisation et de la coloration, mais il est impossible de savoir pour l'instant si cet oxygène appartient au réseau ou s'il est chimiquement adsorbé à la surface des grains. Des diagrammes de diffraction X ont été effectués, mais ils ne mettent pas en évidence de façon

apparente une différence de structure entre le produit vierge, le produit irradié sous vide et le produit irradié dans l'air. Il faut noter enfin que seul le traitement thermique, dans l'air d'une couche irradiée sous vide, permet de ramener l'échantillon à son état initial.

L'étude de la photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium sans manganèse, après sensibilisation, montre que les photocourants sont des photocourants primaires et que leur intensité dépend non seulement de la tension appliquée et du rayonnement excitateur, mais également de trois autres facteurs : La nature du contact "grille-phosphor", les barrières de potentiel inter-grains et la polarisation créée par le passage du photocourant.

B I B L I O G R A P H I E

(1) J. JANIN et L. COTTON - CR. Sc. 243, I956, p. 580 - 582

(2) L. COTTON - Thèse de Doctorat, LYON I958

(3) J. JANIN et R. CHAMBLAS - Annales de l'Université de LYON
A paraître

(4) M. BARLAND - Thèse de 3ème Cycle, LYON I959

(5) G. DEJARDIN, J. JANIN et M. DAILLER - CR. Sc. T. 252 N° 3, I96I, p. 400 - 402

(6) R. H. BUBE - Photoconductivity of Solids - I960

(7) H. KALLMANN - B. KRAMER - P. MARK - Physical Review
Vol. I09 N° 3 - I958, p. 72I - 729

(8) H. KALLMANN - J. R. FREEMAN - Physical Review
Vol. I09 N° 5 - I958, p. I506 - I508

(9) H. KALLMANN - B. ROSENBERG - Physical Review
Tome 97 - I954, p. I596 - I6I0

(10) B. DEVORE - R C A Review Vol. XX, N° 1, I959, p. 79 à 91

(11) L. SUCHOW - The electrochemical Society Vol. 10, N° 1 - I96I

(12) J. C. SOUILLAT - Thèse de 3ème Cycle, LYON I962

(13) KAISER - Physical Review Vol. I05, N° 6 - I957
p. I75I - 56

(14) A. TERENINE, E.PUZEIKO, K TAGANTZEV -
Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique LXXII - La luminescence des corps cristallins anorganiques - PARIS, 21/26 Mai I956, p. 42 - 47

(15) F. SEITZ - Reviews of Modern Physics Vol. 26, N° 1, I954, p. 7 - 94.

Vu :

Les Membres du Jury,

Signé : G. DEJARDIN
J. JANIN
R. GRANDMONTAGNE
M. DUFAY

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé :

Pour le Doyen, l'Assesseur
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le I6 Février I962

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

Signé : P. LOUIS